

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 114, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- Р. Г. Баранцев. Смешанная задача для уравнения $\psi_{\sigma\sigma} - K(\sigma) \psi_{\theta\theta} = 0$ с данными Коши на кривой $\theta = s(\sigma)$ 919
- А. Г. Витушкин. Некоторые оценки из теории табулирования 923
- Е. В. Вороновская. О равномерно-наилучшем приближении полиномов 927
- А. В. Ефимов. О приближении некоторых классов непрерывных функций суммами Фурье и суммами Фейера 930
- В. Ф. Жданович. Решение методом Фурье несамосопряженных смешанных задач для гиперболических систем на плоскости 934
- В. К. Захаров. Теоремы вложения для пространства с метрикой, вырождающейся в конечном числе внутренних точек ограниченной области 938
- В. И. Зубов. Исследование задачи об устойчивости для систем уравнений с однородными правыми частями 942
- В. В. Иванов. О применении метода моментов и «смешанного» метода к приближенному решению сингулярных интегральных уравнений 945
- П. И. Коваль. Об асимптотическом поведении решений линейных разностных и дифференциальных уравнений 949
- А. Н. Колмогоров. О представлении непрерывных функций нескольких переменных в виде суперпозиций непрерывных функций одного переменного и сложения 953
- В. П. Маслов. Вырождение при переходе от дискретного спектра к непрерывному и переход из квантовой механики в классическую 957
- С. С. Рышков. Об одном классе непрерывных отображений некоторых бесконечномерных множеств 961

ГИДРАВЛИКА

- М. П. Воларович, Н. В. Чураев и Б. Я. Минков. Исследование процесса фильтрации воды в торфе с помощью радиоактивных изотопов 964

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- Н. Ф. Морозов. К нелинейной теории тонких пластин 968

В. Е. Гуль и Г. П. Крутецкая. Экспериментальное исследование зависимости скорости высокоэластического разрыва от скорости деформации образца	973
Ю. С. Леонов. Цинк-боратные фосфоры и их люминесцентные свойства . . .	976
Ж. С. Такибаев. Зависимость частоты испускания ливневых частиц от атомного номера расщепляемого ядра	980
А. Г. Куликовский. К вопросу о пульсации плазменного шнура	984
И. М. Яворская. Колебания бесконечного газового цилиндра с собственной гравитацией в магнитном поле	988

ГИДРОЛОГИЯ

Г. Н. Петров и Р. С. Петрова. Определение потерь на фильтрацию и испарение по водному балансу на примере Домашкинского водохранилища	991
--	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. Б. Абдуллаев и М. И. Алиев. Влияние йода на теплопроводность селена . . .	995
В. П. Павлов и Г. В. Виноградов. Новые методы и результаты исследования пластичных дисперсных систем	997
Г. В. Спивак, А. И. Крохина, Т. В. Яворская и Ю. А. Дурасова. Травление диэлектриков ионной бомбардировкой	1001

ХИМИЯ

К. А. Андрианов и А. А. Жданов. Синтез полиорганосилоксанов. Реакция обменного разложения натровых солей алкилсилантриолов и хлористого алюминия.	1005
А. А. Баландин. Основы химии ферментов и антиметаболитов с точки зрения теории катализа	1008
Я. Б. Блюмберг. О садке галита в Карабогаз-Голе	1012
Б. Г. Болдырев, Т. С. Гинзбург и Р. О. Драбкина. О противотуберкулезной активности эфиров тиосульфокислот	1014
А. Ф. Вомпе и Н. Ф. Турицына. Механизм реакции расщепления пиридиновых оснований	1017
В. В. Илларионов и Л. М. Лапина. Ассоциационные состояния селена в газовой фазе	1021
В. О. Лукашевич. Действие хлорангидридов неорганических кислот на арилсульфокислоты. Общий метод получения ангидридов реакцией арилсульфокислот с P_2O_5	1025
И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. М. Макин и И. И. Назарова. Синтез геранилацетона, 3-метилгеранилацетона, псевдоионона и псевдоирона	1029
Н. Ф. Орлов. Новые галогенсодержащие алюминийкремнеорганические соединения типа $R_3SiOAlX_2$	1033
А. П. Терентьев, М. А. Володина, Н. Л. Подлесова и Н. Е. Голубева. Синтез пирролов, пирролинов и пирролидинов из γ -кетоалкоголей	1036
Н. Н. Шорыгина и Г. В. Перфилова. О превращении левоглюкозана в ароматические соединения	1040

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х. Л. Арван и Н. В. Иванова. О спектрах поглощения некоторых красителей в смешанных растворителях	1043
Б. Н. Бушманов и Г. С. Воздвиженский. Изучение процесса обмена $Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn^{++}$ на гранях цинкового монокристалла методом радиоактивных индикаторов	1046
М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. А. Вергелесов и Л. Н. Горохов. Применение метода меченых атомов к изучению механизма анодного выделения кислорода	1049
И. Ф. Канавец и Л. Г. Баталова. Упруго-эластические и вязко-пластические свойства термореактивных пластмасс	1053
А. Е. Шилов и Р. Д. Сабирова. Механизм и изотопный эффект первичного акта термического распада хлороформа	1058

ГЕОХИМИЯ

О. А. Алекин и Л. В. Бражникова. Новые данные о среднем составе речной воды для территории СССР	1062
---	------

- В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова. О природе первичной фотовосстановленной формы хлорофилла и его аналогов 1065
- Л. Ф. Ларионов и З. П. Софьина. О противоопухолевом действии пептидов сарколизина 1070
- М. Ф. Петрова, С. И. Денисова и Г. П. Меньшиков. Исследование алкалоидов *Heliotropium lasiocarpum*. Распад лазикарпинной кислоты и ее эфиров в растворах едких щелочей 1073
- В. Н. Филиппова и И. Ф. Сейц. Ацетилирующая функция системы коэнзима А при лучевой болезни 1076
- И. А. Чернавина, Б. А. Рубин и Л. Ф. Николаева. К вопросу об участии цитохромоксидазы в процессе синтеза хлорофилла 1080

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- И. Н. Плаксин и Г. Н. Хажинская. Действие повышенных дозировок пенообразователя на флотацию пирротина и сфалерита 1084

ГЕОЛОГИЯ

- М. И. Грайзер. Стратиграфическое расчленение нижнекаменноугольных отложений Минусинских впадин 1087
- М. М. Грачевский. К вопросу о возрасте и стратиграфическом объеме нижнекаменноугольной терригенной толщи Куйбышевского Заволжья . . . 1091
- Л. М. Левина. О догдовском комплексе Белоруссии 1094
- Н. И. Тихомиров. Пермские отложения в междуречьях Кыра — Онон (Забайкалье) 1097
- Б. М. Штемпель. Возраст конгломератов метаморфической толщи Срединного хребта Камчатки: 1099

МИНЕРАЛОГИЯ

- И. П. Тихоненков, Е. И. Семенов и М. Е. Казакова. Первая находка эльпидита в Союзе 1101

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- А. Г. Вологдин. К строению внутреннего органа археоциат 1105
- В. Г. Морозова. Надсемейство фораминифер *Globigerinidae* superfam. nov. и некоторые его представители 1109

ГЕНЕТИКА

- С. И. Алиханян и С. З. Миндлин. Использование биохимических мутантов *Actinopus rimosus* для получения гибридных форм 1113

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- А. А. Корнилов. Морозостойкость и закалка растений кукурузы 1116

ФИЗИОЛОГИЯ

- И. А. Булыгин и З. Д. Шанникова. Интероцептивные условные рефлексы с мочевого пузыря после удаления грудного отдела спинного мозга 1120
- Л. С. Гамбарян. К деятельности поврежденного двигательного анализатора 1124
- Б. А. Кудряшов, Т. М. Калишевская, В. Е. Пасторова и М. Е. Преображенская. Недостаточность протромбокиназы крови и тромботропина у спленэктомированных крыс 1128

ЭМБРИОЛОГИЯ

- Г. М. Игнатьева. Морфо-физиологическое исследование железы вылупления севрюги при разных температурах инкубации 1132
- 915

CONTENTS

MATHEMATICS

	Page
R. G. Barantsev. A mixed problem for equation $\psi_{\sigma\sigma} - K(\sigma) = \psi_{\theta\theta} = 0$ with Cauchy data given on curve $\theta = s(\sigma)$	91
A. G. Vitushkin. Some estimates from the tabulation theory	92
E. V. Voronovskaya. On the closest uniform approximation of polynomials	92
A. V. Efimov. Approximation of certain classes of continuous functions by Fourier sums and Fejér means	93
W. F. Zhdanovich. Solution by the Fourier method of non-self-adjoint mixed problems for hyperbolic systems on a plane	93
V. K. Zakharov. Imbedding theorems for a space having its metric degenerating at a finite number of internal points within a bounded domain	93
V. I. Zubov. An investigation of the stability problem for systems of equations with homogeneous right-hand members	94
V. V. Ivanov. The use of the method of moments and the «mixed» method for an approximate solution of singular integral equations	94
P. I. Koval. On the asymptotic behaviour of solutions of linear difference equations and linear differential equations	94
A. N. Kolmogorov. On the representation of continuous functions of many variables by superposition of continuous functions of one variable and addition	95
V. P. Maslov. Degeneration on passing from a discrete spectrum to a continuous one and transition from quantum mechanics to classical mechanics	95
S. S. Ryshkov. On a class of continuous mappings of some ∞ -dimensional sets	96

HYDRAULICS

M. P. Volarovich, N. V. Churaev and B. J. Minkov. Percolation of water in peat, studied by means of radioactive isotopes	96
--	----

THEORY OF ELASTICITY

N. F. Morozov. On the non-linear theory of thin plates	96
--	----

PHYSICS

V. E. Gul and G. P. Krutetskaya. An experimental investigation of highly elastic polymere specimens for relation between the rate of their rupture process and rate of deformation	97
Yu. S. Leonov. Zinc borate phosphors and their luminescent properties	97
Zh. S. Takibaev. The dependence of the emission frequency of shower particles on the atomic number of the split nucleus	98
A. G. Kulikovskiy. On the pulsation of plasma in a cylinder	98
I. M. Javorskaya. The oscillations of an infinite self-gravitating gas cylinder in the presence of a magnetic field	98

HYDROLOGY

G. N. Petrov and R. S. Petrova. Determination of water loss by percolation and evaporation from the water-balance (the Domashkin reservoir)	99
---	----

TECHNICAL PHYSICS

G. B. Abdullaev and M. I. Aliev. The thermal conductivity of selenium as affected by iodine admixtures	99
V. P. Pavlov and G. V. Vinogradov. New methods and results in the study of plastic dispersion systems	99
G. V. Spivak, A. I. Krokhlina, T. V. Javorskaya and J. A. Durasova. Etching of dielectrics by ionic bombardment	100

CHEMISTRY

K. A. Andrianov and A. A. Zhdanov. The synthesis of polyorganoaluminium siloxanes. Exchange decomposition reaction between sodium salts of alkylsilantriols and aluminium chloride	100
A. A. Balandin. The principles of the chemistry of enzymes and antimetabolites from the standpoint of the theory of catalysis	100
J. B. Blumberg. On the precipitation of halite in Karabogaz-Gol	101

	<i>Pages</i>
B. G. Boldyrev, T. S. Ginzburg and R. O. Drabkina. On the antituberculous activity of thiosulphonic acid ethers	1014
A. F. Vompe and N. F. Turitsyna. Cleavage of pyridine bases, mechanism of reaction	1017
V. V. Illarionov and L. M. Lapina. Association states of selenium in the gas phase	1021
V. O. Lukashevich. The action of inorganic acid chlorides on arylsulphonic acids. A general method for the production of anhydrides from a reaction of arylsulphonic acids with P_2O_5	1025
I. N. Nazarov, L. A. Ivanovskaya, B. P. Gusev, S. M. Makin and I. I. Nazarova. The synthesis of geranylacetone, 3-methylgeranylacetone pseudoionone and pseudoionone	1029
N. F. Orlov. New halogen containing organoaluminiumsilicic compounds of the $R_3SiOAlX_2$ type	1033
A. P. Terentiev, M. A. Volodina, N. L. Podlesova and N. E. Golubeva. The synthesis of pyrroles, pyrrolines and pyrrolidines from γ -ketoalcohols	1036
N. N. Shorigina and G. V. Perfilova. Conversion of levoglucosan into aromatic compounds	1040

PHYSICAL CHEMISTRY

Kh. L. Arvan and N. V. Ivanova. Absorption spectra of certain dyes in mixed solvents	1043
B. N. Bushmanov and G. S. Wosdviigensky. The investigation of the process of exchange $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$ on the facets of a zinc monocrystal by the method of radioactive indicators	1046
M. A. Gerovich, R. I. Kaganovich, V. A. Vergelesov and L. N. Gorokhov. Use of labelled atoms in studying the mechanism of the anodic liberation of oxygen	1049
I. F. Kanavets and L. G. Batalova. The behaviour of thermosetting plastics	1053
A. E. Shilov and R. D. Sabirova. The mechanism and isotopic effect of the primary act in the thermal decomposition of chloroform	1058

GEOCHEMISTRY

O. A. Alekin and L. V. Brazhnikova. New data concerning the average composition of river water for the territory of the USSR	1062
--	------

BIOCHEMISTRY

V. B. Evstigneyev and V. A. Gavrilova. On the nature of the primary photo-reduced form of chlorophyll and its analogues	1065
L. F. Larionov and Z. P. Soljina. On the antitumoural action of sarcosylsine peptides	1070
M. F. Petrova, S. I. Denisova and G. P. Menshikov. An investigation of Heliotropium lasiocarpum alkaloids. Dissociation of lasiocarpic acid and its esters in caustic sodium solutions	1073
V. N. Filippova and I. F. Seits. The acetylation function of the coenzyme. A system in radiation disease	1076
I. A. Chernavina, B. A. Rubin and L. F. Nikolaeva. On the participation of cytochromoxidase in the process of chlorophyll synthesis	1080

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. N. Plaksin and G. N. Khaginskaya. Action of increased dosages of frother on flotation of pyrrhotite and sphalerite	1084
---	------

GEOLOGY

M. I. Graizer. The stratigraphic subdivision of the Lower Carboniferous deposits of the Minusinsk depression	1087
M. M. Grachevsky. On the age and stratigraphic volume of the Lower Carboniferous stratum of the Kuybyshev Trans-Volga region	1091
L. M. Levina. On the Pre-Gdovian complex in Belorussia	1094
N. I. Tikhomirov. Permian deposits in the interfluvial region Kyr — Onon (Transbaikalia)	1097
B. M. Stempel. The age of the conglomerates of the metamorphic stratum of the Sredinny mountain ridge of Kamchatka	1099

MINERALOGY

I. P. Tikhonenkov, E. I. Semenov and M. E. Kazakova. A find of elpidite in the USSR	1101
---	------

- A. G. Vologdin. On the structure of the internal organ of Archaeocyathidae . . . 1105
 V. G. Morozova. The Foraminifera superfamily — Globigerinidae superfam.
 nova and some of its representatives 1109

GENETICS

- S. I. Alikhanian and S. Z. Mindlin. An attempt to make use of biochemical
 mutants of *Actinomyces rimosus* in order to obtain hybrid forms 1113

PLANT PHYSIOLOGY

- A. A. Kornilov. Cold tolerance and hardening of *Zea mays* plants 1116

PHYSIOLOGY

- I. A. Bulygin and Z. D. Shchannikova. Interoceptive conditioned reflexes from
 the urinary bladder after the removal of the thoracic region of the spinal
 cord 1120
 L. S. Gambarian. On the activity of an affected motor analyser 1124
 B. A. Kudriashov, T. M. Kalishevskaya, V. E. Pastorova and M. E. Preobrazhen-
 skaya. Blood prothrombokinase and thrombotropine deficiency in splenec-
 tomised rats 1128

EMBRYOLOGY

- G. M. Ignatieva. Morpho-physiological studies of the hatching gland in *Acipen-
 ser stellatus* at different incubation temperatures 1132

ПОПРАВКА

В мою заметку, помещенную в ДАН. т. 112, № 5, 1957 г. (Б. Г. Корнев, Штамп, лежащий на упругом полупространстве, модуль упругости которого является степенной функцией глубины), следует внести следующие исправления:

- 1) Обозначение $\omega_0^*(\rho)$ должно иметь вид $\omega_0^*(\rho) = R\omega_0(r)$.
- 2) Формула (18) должна иметь вид:

$$p(\rho) = \frac{2\pi g_0 2^{\frac{1-n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_0^\infty \beta^{\frac{1-n}{2}} J_{n+1/2}(\beta) J_0(\beta\rho) d\beta, \quad (18)$$

откуда

$$p(\rho) = \frac{4\pi g_0}{2^n \Gamma^2\left(\frac{n+1}{2}\right)^2} F_1\left(1, \frac{1-n}{2}; 1; \rho^2\right) = \frac{4\pi g_0}{2^n \Gamma^2\left(\frac{n+1}{2}\right)} \frac{1}{(1-\rho^2)^{\frac{1-n}{2}}}.$$

Б. Г. Корнев

Р. Г. БАРАНЦЕВ

**СМЕШАННАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ $\psi_{\sigma\sigma} - K(\sigma)\psi_{\theta\theta} = 0$
С ДАННЫМИ КОШИ ПО КРИВОЙ $\theta = s(\sigma)$**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 XII 1955)

1. В заметке ⁽¹⁾ мы рассмотрели краевую задачу (I_0) для уравнения

$$\psi_{\sigma\sigma} - K(\sigma)\psi_{\theta\theta} = 0, \quad K(\sigma) \in C^{(2)}, \quad (1_0)$$

в гиперболической $(K(\sigma) > 0)$ полосе $S\{\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma_1, -\infty < \theta < +\infty\}$ с данными $\psi = \text{const}$ на прямых $\sigma = \sigma_0, \sigma = \sigma_1$ и $\psi = \bar{\psi}(\sigma)$ на отрезке характеристики между этими прямыми. Исследуем теперь задачу, которая получится из (I_0) , если последнее условие заменить данными Коши на отрезке некоторой нехарактеристической кривой $\theta = s(\sigma)$. Предварительно снимем постоянные значения ψ на $\sigma = \sigma_0, \sigma = \sigma_1$ с помощью частного решения ψ_0 уравнения (1_0) ⁽¹⁾ и преобразуем уравнение (1_0) к виду

$$L(v) \equiv v_{\zeta\zeta} - v_{\vartheta\vartheta} + N(\zeta)v = 0,$$

где

$$v(\zeta, \vartheta) = [\psi(\sigma, \theta) - \psi_0] K^{1/4}(\sigma); \quad N(\zeta) = -K^{-1/4}(\sigma) \frac{d^2 K^{1/4}(\sigma)}{d\zeta^2};$$

$$c d\zeta = \sqrt{K(\sigma)} d\sigma, \quad c d\vartheta = d\theta, \quad c = \int_{\sigma_0}^{\sigma_1} \sqrt{K(\sigma)} d\sigma.$$

Тогда формулировка рассматриваемой задачи будет выглядеть так:

$$L(v) = 0; \quad v|_{\zeta=0} = v|_{\zeta=1} = 0; \quad v|_{\vartheta=l(\zeta)} = p(\zeta); \quad v_{\vartheta}|_{\vartheta=l(\zeta)} = q(\zeta); \quad (C)$$

функции $l(\zeta), p(\zeta), q(\zeta)$ определены на $[0, 1]$; $l(\zeta)$ удовлетворяет условию

$$|l(\zeta') - l(\zeta'')| < |\zeta' - \zeta''|; \quad \zeta', \zeta'' \in [0, 1]; \quad \zeta' \neq \zeta''. \quad (2)$$

Изложим в настоящей заметке метод эффективного решения задачи (C) при различных ограничениях на функции N, l, p, q .

2. Следуя ⁽¹⁾, будем искать решение задачи (C) в виде ряда частных решений уравнения (1)

$$v = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n B_n(\zeta) \exp(-i\lambda_n \vartheta), \quad (3)$$

в котором при $n > 0$ λ_n и $B_n(\zeta)$ — собственные функции задачи Штурма — Лиувилля

$$B_n'' + [\lambda_n^2 + N(\zeta)] B_n = 0, \quad (4)$$

$$B_n(0) = B_n(1) = 0, \quad (5)$$

причем λ_n пронумерованы в порядке возрастания,

$$\lambda_{-n} = -\lambda_n, \quad B_{-n}(\zeta) = -B_n(\zeta). \quad (6)$$

В (1) показано, что 0 не является собственным числом.

Если ряд (3) сходится в S равномерно, то условия на прямых $\zeta = 0$, $\zeta = 1$ выполняются в силу (5). Если, кроме того, ряд (3) в окрестности l можно один раз продифференцировать по ϑ , то удовлетворение начальным условиям на l ведет к разложению двух произвольных функций $p(\zeta)$ и $q(\zeta)$ в ряды

$$p(\zeta) \approx \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \bar{z}_n, \quad (7)$$

$$q(\zeta) \approx \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (-i\lambda_n) \bar{z}_n, \quad (8)$$

где

$$z_n = B_n(\zeta) \exp[i\lambda_n l(\zeta)], \quad (9)$$

а через \bar{z}_n обозначено сопряженное выражение.

Если $l(\zeta)$ имеем вторую производную, то функция $\bar{z}_n(\zeta)$ удовлетворяет уравнению (1), уравнение (4))

$$\bar{z}_n'' + 2i\lambda_n l' \bar{z}_n' + \bar{z}_n \{N + i\lambda_n l'' + \lambda_n^2 (1 - l'^2)\} = 0. \quad (10)$$

Из (10) и соответствующего уравнения для z_m легко вывести соотношение ортогональности

$$\int_0^1 \{2l' z_m' \bar{z}_n + z_m \bar{z}_n [l'' + i(1 - l'^2)(\lambda_m + \lambda_n)]\} d\zeta = 0. \quad (11)$$

С помощью (11) можно при интегрируемых $p'(\zeta)$ и $q(\zeta)$ формально определить коэффициенты c_n в (7) и (8), которые после интегрирования по частям члена, содержащего $l''(\zeta)$, даются формулой

$$c_n = \frac{i}{2\lambda_n} \int_0^1 e^{i\lambda_n l} \{B_n[p'l' + q(1 - l'^2) - i\lambda_n p] - B_n' p l'\} dy. \quad (12)$$

Для оправдания произведенных операций следует доказать, что ряды (7) и (8) с коэффициентами c_n , определенными по формуле (12), сходятся соответственно к $p(\zeta)$ и $q(\zeta)$.

3. Разложением одной функции в ряд по решениям уравнения типа (10) при некоторых краевых условиях занимался Я. Д. Тамаркин (2). Первые теоремы об одновременной разложимости двух произвольных функций по собственным функциям несамопряженного уравнения несколько более общего вида, чем (10), при широких краевых условиях встречаются в работе Лангера (3). М. В. Келдыш (4) обобщил результаты Лангера на операторные уравнения n -го порядка и ввел понятие n -кратной полноты системы собственных и присоединенных элементов.

При достаточно гладкой функции $l(\zeta)$ можно пользоваться результатами Лангера и Келдыша. Однако довольно конкретный вид нашей задачи позволяет получить аналогичные теоремы при меньших ограничениях на $l(\zeta)$. Мы не потребуем, в частности, даже существования $l''(\zeta)$; необходимого для записи уравнения (10), и вследствие этого будем говорить о разложении по функциям \bar{z}_n , определяемым формулами (9), (4) и (5).

Рассмотрим контурные интегралы в комплексной плоскости λ

$$I_n^{(p)} = \frac{1}{2\pi} \oint e^{-i\lambda l(\zeta)} \left\{ \frac{\chi(\zeta, \lambda)}{\omega(\lambda)} \int_0^{\zeta} e^{i\lambda l(y)} [\varphi(y, \lambda)(p'l' + q(1 - l'^2) - i\lambda p) - \right. \\ \left. - \varphi'(y, \lambda)pl'] dy + \frac{\varphi(\zeta, \lambda)}{\omega(\lambda)} \int_{\zeta}^1 e^{i\lambda l(y)} [\chi(y, \lambda)(p'l' + q(1 - l'^2) - i\lambda p) - \right. \\ \left. - \chi'(y, \lambda)pl'] dy \right\} d\lambda$$

и $I_n^{(q)}$, который получается из $I_n^{(p)}$ добавлением в подинтегральное выражение множителя $(-i\lambda)$. Здесь $\varphi(\zeta, \lambda)$ и $\chi(\zeta, \lambda)$ — решения уравнения (4) (при любых λ), удовлетворяющие условиям $\varphi(0, \lambda) = 0$, $\varphi'(0, \lambda) = 1$, $\chi(1, \lambda) = 0$, $\chi'(1, \lambda) = 1$; $\omega(\lambda) = \varphi\chi' - \chi\varphi'$. (Подробные сведения о φ , χ , ω можно найти в (5), гл. 1, § 6.)

Интегрирование производится по достаточно большой окружности с центром в начале и радиусом R_n , удовлетворяющим неравенству $\lambda_n < R_n < \lambda_{n+1}$.

Эти интегралы можно формально получить с помощью обобщенных преобразований Фурье, аналогичных F_+ и F_- из (5) (гл. 1, § 3), с пределами интегрирования по λ соответственно $(l(\zeta), +\infty)$ и $(-\infty, l(\zeta))$.

С одной стороны, вычисляя $I_n^{(p)}$ и $I_n^{(q)}$ как суммы вычетов, нетрудно показать, что это будут как раз частные суммы рядов (7) и (8). Следовательно, при $n \rightarrow \infty$ рассматриваемые интегралы формально тождественны рядам (7) и (8).

С другой стороны, эти интегралы при $R_n \rightarrow \infty$ можно вычислить непосредственно с помощью асимптотических формул для φ , χ , φ' , χ' , ω , пользуясь теми же приемами, которые применял Mishoe (6) в случае $l(\zeta) \equiv \zeta$.

Таким образом доказывается следующая теорема.

Теорема разложения. Если функции $l'(\zeta)$, $p'(\zeta)$, $q(\zeta)$ имеют в $[0, 1]$ ограниченное изменение, $p(0) = p(1) = 0$ и $l(\zeta)$ удовлетворяет условию (2), то ряды (7) и (8) с коэффициентами, определяемыми по формуле (12), сходятся соответственно к $p(\zeta)$ и $\frac{1}{2}[q(\zeta - 0) + q(\zeta + 0)]$.

В ходе доказательства получаются еще два результата, справедливые, когда выполнено условие (2) и $l'(\zeta)$, $p(\zeta)$ имеют в $[0, 1]$ ограниченное изменение:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{-i}{2\lambda_n} \bar{z}_n(\zeta) \int_0^1 e^{i\lambda_n l(y)} p(y) \{i\lambda_n B_n(y) + l'(y) B_n'(y)\} dy = \frac{p(\zeta - 0) + p(\zeta + 0)}{2};$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \bar{z}_n(\zeta) \int_0^1 z_n(y) p(y) dy = 0.$$

4. Остается исследовать сходимость ряда (3) и его производных. Поскольку c_n определены, то эта задача трудностей не представит. Структура сходимости легко выясняется с помощью асимптотических формул для λ_n и $B_n(\zeta)$ (типа (12) и (13) из (1)) каждый раз, когда заданы конкретные свойства непрерывности и дифференцируемости функций $N(\zeta)$, $l(\zeta)$, $p(\zeta)$, $q(\zeta)$.

Перечислим некоторые общие результаты.

При условиях теоремы разложения $c_n = O(n^{-2})$ и ряд (3) сходится равномерно.

Если в $[0, 1]$ существуют N'' , l'' , q'' , $(ql' - p')''$ с ограниченным изменением и в точках $(0, 0)$, $(1, l(1))$ выполнены условия согласования для первых и вторых производных, то $c_n = O(n^{-4})$ и ряд (3) дает классическое решение задачи (C) во всей полосе S .

В случаях, когда условия согласования не выполнены или $l, q, ql' - p$ и их первые производные имеют дискретные разрывы, но в каждом частном промежутке $l'', q'', (ql' - p)''$ по-прежнему имеют ограниченное изменение, можно улучшать сходимость ряда (3) по методу А. Н. Крылова, выделяя и суммируя в конечном виде слабо сходящиеся части. Тогда останется ряд, равномерно сходящийся после двукратного почленного дифференцирования, и вся картина разрывов будет содержаться в выделенных конечных членах. Решение задачи (С) запишется в форме «элементарная функция + $\sum_n O(n^{-4})$ » в каждой частичной области, на которые полоса S разбивается характеристиками, несущими упомянутые разрывы. Во всей полосе S функцию (3) в таких случаях можно рассматривать как в некотором смысле обобщенное решение задачи (С). Понятие обобщенного решения приходится также использовать, когда указанное улучшение сходимости осуществить не удается.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
25 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Г. Баранцев, ДАН, 113, № 5 (1957). ² Я. Д. Тамаркин, Некоторые общие задачи теории обыкновенных дифференциальных уравнений, Петроград, 1917. ³ R. E. Langer, Trans. Am. Math. Soc., 31, 868 (1929). ⁴ М. В. Келдыш, ДАН, 77, № 1, 11 (1951). ⁵ E. C. Titchmarsh, Eigenfunctions Expansions Associated with Second-Order Differential Equations, Oxford, 1946. ⁶ L. J. Mishoe, On the Expansion of an Arbitrary Function in Terms of the Eigenfunctions of a Nonselfadjoint Differential System, Thesis, N. Y. University, 1953.

А. Г. ВИТУШКИН

НЕКОТОРЫЕ ОЦЕНКИ ИЗ ТЕОРИИ ТАБУЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 25 XII 1956)

Пусть задана функция f некоторого семейства F , которую нужно ввести в память машины или, например, составить для нее таблицу из p чисел, по которой f можно было бы восстановить с наперед заданной точностью ε , тратя при этом на вычисления не более чем k простейших операций. Из определения энтропии

$$H_\varepsilon(F) = \log N_\varepsilon(F) *$$

легко получить, что при любом способе выражения функции, про которую мы знаем лишь, что она принадлежит к F , на ее запоминание необходимо затратить не менее $p_0 \geq H_\varepsilon(F)$ двоичных разрядов ⁽¹⁾.

$H_\varepsilon(F)$ двоичных разрядов уже хватает для того, чтобы выразить функцию $f \in F$ с точностью до ε , но при этом, вообще говоря, непонятно, как по этим двоичным числам арифметически восстановить значение функции в некоторой точке. На этом примере видно, что обычно важно знать не только количество информации, содержащейся в изучаемом объекте, но и то, насколько сложно эта информация нам задана, т. е., например, сколько простейших операций необходимо затратить, чтобы из заданных p чисел, определяющих функцию из F , получить ее значение всюду на области определения.

Для простейших функциональных пространств оказывается, что количество p запоминаемых действительных параметров и число k элементарных операций, необходимых для вычисления функции из F с точностью до ε , должны удовлетворять неравенству:

$$p \log k \geq A H_\varepsilon(F),$$

где $A > 0$ — абсолютная константа.

Сформулируем рассматриваемую здесь задачу более конкретно.

Определение. Пусть F — некоторая совокупность действительных функций f , определенных на множестве G . ε -представлением этого семейства назовем произвольный набор кусочно-рациональных функций $r_{q,k}^x(y)$ с общим барьером порядка q ⁽²⁾, определенных на p -мерном евклидовом пространстве E_p , таких, что для всякой функции $f(x)$ из F можно указать хотя бы один набор действительных чисел $\{y_1, y_2, \dots, y_p\} = y \in E_p$, для которого при всяком $x \in G$

$$|f(x) - r_{q,k}^x(y)| \leq \varepsilon.$$

* Здесь и всюду ниже мы будем иметь в виду двоичный логарифм. $N_\varepsilon(F)$ — мощность минимальной ε -сети пространства F в метрике C ⁽¹⁾.

При этом на всякий из 2^l областей, задаваемых барьером,

$$p_{k_1} p_{k_2} \dots p_{k_l} = 0 \quad \left(\sum_{i=1}^l k_i = q \right).$$

Функция $r_{q, k}^x(y)$ имеет вид

$$r_{q, k}^x(y) = r_k^{x, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_l} = r_k^{x, \beta}(y) = \frac{P_k^{x, \beta}(y)}{Q_k^{x, \beta}(y)},$$

где при всяких $x \in G$ и $\beta = \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_l$ ($\beta_i = \pm 1$, $i = 1, 2, \dots, l$) $P_k^{x, \beta}(y)$ и $Q_k^{x, \beta}(y) \neq 0$ суть полиномы от y степени не выше k , коэффициенты которых произвольным образом зависят от x .

По-видимому, все наиболее естественные методы табулирования являются ε -представлением в указанном смысле. Действительно, всякий такой метод обычно сводится к тому, что, применяя арифметические операции, мы вычисляем при некоторых значениях заданных параметров наперед заданную группу формул. Полученные значения сравниваем с наперед заданным набором констант или же сравниваем эти значения между собой, и в зависимости от полученных ответов сравнений подставляем некоторые из подсчитанных параметров в какую-либо из фиксированных наперед групп формул и т. д. Повторяя этот процесс несколько раз, получаем желаемый результат. А такие методы, очевидно, укладываются в рамки данного определения.

Фиксируем некоторое ε -представление семейства F . Выберем в G некоторый конечный набор точек $\{x_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, m$) и обозначим через ψ проектирование пространства F в m -мерное евклидово пространство E_m , которое всякой функции $f(x)$ ставит в соответствие точку $t = t_1, \dots, t_m$ из E_m с координатами $\{t_i = f(x_i)\}$. Положим $f = \psi(F)$. Функции $\{t_i = r_{q, k}^{x_i}(y)\}$ задают нам отображение E_p в E_m (см. определение). Это отображение обозначим через Φ и положим $e = \Phi(E_p)$. Так как функции $\{r_{q, k}^x(y)\}$ реализуют ε -представление семейства F , то e аппроксимирует множество f с точностью до ε , т. е. всякий правильный ⁽²⁾ m -мерный куб из E_m с центром на f и со стороной длины больше, чем 2ε , должен содержать точки из e . А тогда, предполагая для дальнейшего, что $m > p$, из леммы 6 ⁽²⁾ получим

$$[5m(q+1)(k+q+1)]^{2p} \geq \left(\frac{1}{12\varepsilon}\right)^{\mu_{12\varepsilon}^m(f) - \mu_{12\varepsilon}^p(f)},$$

где $\mu_d^k(f)$ есть максимум по i величины $\frac{\log Nd(f_k^i)}{-\log d}$; $Nd(f_k^i)$ — мощность минимальной d -сети в смысле метрики S проекции f_k^i множества f на i -ю координатную плоскость размерности k . Из последнего получаем

$$2p \log [5m(q+1)(q+k+1)] \geq \log (12\varepsilon)^{\mu_{12\varepsilon}^p(f) - \mu_{12\varepsilon}^m(f)}. \quad (A)$$

Определение. Семейство F будем называть S -пространством, если оно удовлетворяет следующим двум условиям:

а) метрический порядок $\mu(F)$, равный $\sup \left[\frac{\log \log N_\varepsilon(F)}{-\log \varepsilon} \right]$ (в смысле метрики S) конечен;

б) существуют две положительные не зависящие от ε константы $d < 1$ и $\alpha \geq 1$, такие, что при всяком $\varepsilon > 0$ в области задания функций рассматриваемого семейства можно указать множество G_ε , состоящее не более, чем из $m = \alpha H_\varepsilon(F)$ точек $\{x_i\}$, обладающих тем свойством, что всякая пара функций из F , совпадающих на G_ε с точностью до $d\varepsilon$, всюду на G оказываются совпадающими с точностью до ε .

Теорема 1. Пусть F — равномерно ограниченное семейство функций, являющееся C -пространством. Тогда числа ε, p, q, k произвольного ε -представления * этого семейства ($\varepsilon < 1/2$) должны удовлетворять неравенству

$$p \log \frac{k+q+1}{\varepsilon} \geqslant A H_{\varepsilon}(F),$$

где $H_{\varepsilon}(F) = \log N_{\varepsilon}(F)$; $A > 0$ — константа, определяемая метрическими свойствами F и не зависящая от параметров представления.

Действительно, положим в приведенной конструкции $m = \alpha H_{12\varepsilon}(F)$ и точки $\{x_i\}$ выберем таким образом, чтобы имел место пункт б). Тогда $N_{12\varepsilon}(f) \geqslant N_{\gamma}(F)$, где $\gamma = 12\varepsilon/d$ (см. б)), т. е. $\mu_{12\varepsilon}^m(f) (-\log 12\varepsilon) \geqslant H_{\gamma}(F)$. Тогда из неравенства (А) получим

$$4p \log(k+q+1) \geqslant -\log 12\varepsilon [\mu_{12\varepsilon}^m(f) - \mu_{12\varepsilon}^p(f)] - 2q \log(5m) \geqslant$$

$$\geqslant H_{\gamma}(F) - p \log \frac{3C}{12\varepsilon} - 2p \log[5\alpha H_{12\varepsilon}(F)],$$

где C — константа, ограничивающая максимум модуля функции из F , а $p < m$.

Из полученного неравенства, учитывая, что при $\beta > 1$ $H_{\varepsilon}(F) \geqslant H_{\beta\varepsilon}(F) \geqslant \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\mu(F)} H_{\varepsilon}(F)$ и $H_{12\varepsilon}(F) \leqslant \left(\frac{1}{12\varepsilon}\right)^{\mu(F)}$, получим, что при $p < m$

$$4p \log(k+q+1) \geqslant A_1 H_{\varepsilon}(F) - A_2 p \log \frac{1}{\varepsilon} - A_3 p \log \frac{1}{\varepsilon},$$

т. е.

$$p \log \left(\frac{k+q+1}{\varepsilon} \right) \geqslant A_4 H_{\varepsilon}(F);$$

при $p \geqslant m$ получаем

$$p \log \left(\frac{k+q+1}{\varepsilon} \right) \geqslant m \geqslant A_5 H_{\varepsilon}(F),$$

так как $\varepsilon < 1/2$.

Полагая A равным минимуму из A_4 и A_5 , получим из последних неравенств утверждение теоремы.

В некоторых случаях оценку, приведенную в теореме 1, можно улучшить, убрав из левой части неравенства ε . Это удастся сделать, например, тогда, когда число значений функции из F определяется в основном не энтропией F , а некоторыми свойствами функций из F , например, их гладкостью. Докажем это на одном частном случае.

Обозначим через $F_{(l+\alpha), c_1, c_2}^n$ пространство всех действительных функций, определенных на n -мерном единичном замкнутом кубе I_n , ограниченных на I_n сверху и снизу константой c_1 и имеющих всюду на этом кубе частные производные всех порядков от 1 до l , удовлетворяющие условию Гельдера с показателем α и константой c_2 (за метрику принимается C).

Теорема 2. Числа ε, p, q, k произвольного ε -представления семейства $F_{(l+\alpha), c_1, c_2}^n$ должны удовлетворять неравенству

$$p \log(k+q+1) \geqslant B \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{\frac{n}{l+\alpha}} \geqslant C H_{\varepsilon}(F_{(l+\alpha), c_1, c_2}^n),$$

где $B > 0$ и $C > 0$ — константы, зависящие лишь от n, l, c_1, c_2 .

* Отметим, что утверждение теоремы останется справедливым, если считать барьер ε -представления зависящим от x .

Доказательство. В приведенной конструкции положим $m = B_1 \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{n}{l+\alpha}}$ и точки x_i распределим в I_n равномерно. Обозначим через ω правильный с центром в начале координат куб из E_m со стороной длины $2C\varepsilon$ ($C < 12$, см. теорему 1 В⁽²⁾). B_1 фиксируем столь малой, чтобы $\omega \subset f = \psi(F_{(l+\alpha), c_1, c_2}^n)$. Тогда из теоремы 1⁽²⁾, леммы 5⁽²⁾ и того, что $e = \Phi(E_p)$ должно аппроксимировать f с точностью до ε , получим

$$\frac{2C\varepsilon}{\sqrt[m-p]{C^{m2}(q+1)^p(2q+2k+1)^p}} \leq 2\varepsilon,$$

откуда нетрудно вывести первую половину неравенства доказываемой теоремы. Вторая половина этого неравенства доказана А. Н. Колмогоровым в работе (1).

Обозначим через $F_{\infty, r, d}^n$ пространство (в смысле метрики C) всех аналитических на I_n функций, не превосходящих на I_n по модулю числа $d > 0$ и имеющих коэффициент сходимости $r > 1$, т. е. при всяком k для всякой функции f из $F_{\infty, r, d}^n$ можно указать полином степени k , аппроксимирующий f всюду на I_n с точностью до $1/r^k$.

Теорема 3. Числа ε, p, k, q произвольного ε -представления семейства $F_{\infty, r, d}^n$ должны удовлетворять неравенству

$$p \log \frac{k+q+1}{\varepsilon} \geq BH_{\varepsilon}(F_{\infty, r, d}^n) \geq C \left[\log \frac{1}{\varepsilon} \right]^{n+1},$$

где $B > 0$ и $C > 0$ — константы, не зависящие от ε .

Доказательство аналогично доказательству теоремы 2.

Замечание. Из приведенных здесь результатов достаточно четко следует, что придумать метод табулирования, который для простейших функциональных пространств был бы принципиально лучше, чем интерполяционные методы *, нельзя. Действительно, при интерполяционных методах $q = 0$, поскольку во всякой точке $x \in I_n$ функция вычисляется как полином по общей (для всех функций) формуле; число k арифметических операций конечно и не зависит от ε , а количество запоминаемых чисел имеет порядок

$$\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{n}{l+\alpha}} = CH_{\varepsilon}(F_{l+\alpha, c_1, c_2}^n),$$

т. е. параметры интерполяционного метода обращают неравенство теоремы 2 в равенство (с точностью до множителя в правой части). Это означает, что «сложность» $p \log(k+q+1)$ для всякого ε -представления семейства $F_{(l+\alpha), c_1, c_2}^n$ не меньше соответствующего выражения для интерполяционных методов.

Поступило
25 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 108, № 3 (1956). ² А. Г. Витушкин, ДАН, 114, № 4 (1956).

* Здесь имеются в виду методы, основанные на приближении функции многочленами от x , коэффициенты которых определяются значениями вычисляемой функции в некоторых наперед фиксированных точках.

Е. В. ВОРОНОВСКАЯ

О РАВНОМЕРНО-НАИЛУЧШЕМ ПРИБЛИЖЕНИИ ПОЛИНОМОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 28 XII 1956)

Рассмотрим частный случай чебышевской задачи о наилучшем приближении $f(x)$, непрерывной на $[0, 1]$, полиномами заданной степени. Пусть $f(x) = P_n(x)$; при $m < n$ ищется $P_m(x)$, для которого $\max_{[0, 1]} |P_n(x) - P_m(x)|$ имеет наименьшее значение L . Как известно, такой полином $P_m(x)$ единственный, и разность $P_n(x) - P_m(x)$ достигает $\pm L$ не менее чем в $(m + 2)$ точках на $[0, 1]$, притом с последовательным чередованием знака. Положив $P_n(x) - P_m(x) = Y_n(x)$, получаем следующую формулировку задачи: среди полиномов степени n с заданными $n - m$ старшими коэффициентами найти тот, который на $[0, 1]$ наименее отклоняется от нуля, и само отклонение L . Таким образом, число s точек отклонения (узлов) полинома $Q_n(x) = Y_n(x)/L$ подчинено условию $s \geq m + 2$.

Поставленная задача полностью разрешается, если $Q_n(x)$ есть полином класса, т. е. если число его узлов $s > n/2 + 1$ при $\max_{[0, 1]} |Q_n| = 1$. Для этого достаточно, чтобы $m + 2 > n/2 + 1$. Итак:

$$m < n < 2m + 2. \quad (1)$$

Полученные нами результаты для полиномов II класса позволяют считать эти полиномы известными; приведем их.

Характеристики полиномов II класса суть: n — степень, s — число узлов $(\sigma_i)_1^s$ на $[0, 1]$, p — число повторений знака полинома на границах интервалов (σ_i, σ_{i+1}) ; они образуют паспорт полинома $[n, s, p]$; через q обозначим число чередований знаков полинома, так что $p + q = s - 1$ ⁽¹⁾.

Например, паспорт $[n, n + 1, 0]$ характеризует полиномы $\pm T_n(x) = \pm \cos n \arccos(2x - 1)$ и только их; здесь $q = n$.

Совокупность узлов полинома, каждому из которых отнесен знак, принимаемый полиномом в этой точке, называется его распределением: $(\sigma_i)_1^s$.

Существование полиномов любого паспорта, их свойства и их аналитическое построение получаются с помощью простейших линейных функционалов. Каждый такой $Q_n(x)$ есть экстремальный полином некоторого линейного функционала F , а именно: если зададим параметры $(\mu_i)_0^n$ и положим $F(x^i) = \mu_i$ ($i = 0, 1, \dots, n$), $F(P_n) = \sum_{i=0}^n p_i \mu_i$, то существует $Q_n(x)$ —

экстремальный полином, для которого $F(Q_n) = +N$, где N — норма F ; при условии $s > n/2 + 1$ экстремальный полином единственный ⁽²⁾.

Теорема 1. Все полиномы данного паспорта $[n, s, p]$ образуют семейство, зависящее от l независимых переменных параметров, где

$$l + s = n + 1. \quad (2)$$

Для поставленной выше задачи рассмотрим семейство полиномов паспорта $[n, s, 0]$ в предположении, что все полиномы высших паспортов (т. е. с большим числом узлов) уже изучены.

Теорема 2. *Отрезок-функционал*

$$(\mu_i)_0^n = 0_0, 0_1, \dots, 0_{n-l+1}, 1_{n-l}, \vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_l \quad (1)$$

полностью определяет все полиномы паспорта $[n, s, 0]$ (с точностью до знака) $Q_n(x, \vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_l)$, когда параметры $(\vartheta_i)_1^l$ меняются в некоторой ограниченной l -мерной области M_l . В каждой внутренней точке M_l отрезок определяет один экстремальный полином паспорта $[n, s, 0]$. Обратно, любой данный полином такого паспорта с точностью до знака есть экстремальный полином (*) в одной и только одной внутренней точке M_l .

Теорема 3. В точках $(\vartheta_i)_1^l$ l -мерного пространства вне или на границе M_l отрезку (*) соответствуют в качестве экстремальных полиномов однозначным образом (но не взаимно-однозначно) все (и только) полиномы высших паспортов, у которых число чередований $q \geq s - 1$.

(Последнее утверждение очевидно, так как при добавлении узлов существующему распределению $(\sigma_i)_1^s$ число чередований не может уменьшаться.)

Теорема 4. В семействе полиномов $Q_n(x, \vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_l)$, определенных отрезком (*) в области M_l , параметры деформации (ϑ_i) могут быть заменены другими, вполне им эквивалентными параметрами (θ_i) — старшими коэффициентами полинома, а именно:

$$Q_n(x, \vartheta_1, \dots, \vartheta_l) = \theta_1 x^n + \theta_{l-1} x^{n-1} + \dots + \theta_1 x^{n-l+1} + y_{n-l}(\theta_1, \dots, \theta_l) x^{n-l} + \dots$$

Взаимно-однозначное соответствие прежних и новых параметров выражается формулами

$$\vartheta_1 = - \frac{\partial y_{n-l}}{\partial \theta_1}, \dots, \vartheta_l = - \frac{\partial y_{n-l}}{\partial \theta_l}. \quad (2)$$

Заметим, что теорема 4 распространяется без изменения формулировки на полиномы любого другого паспорта $[n, s, p]$, только в случае $p > 0$ определяющий функционал, который также содержит l переменных параметров, будет иного вида, чем (*), и формулы (3) также заменятся другими (см., например, (3) для паспорта $[n, n, 1]$).

Назовем резольвентой полинома II класса $Q_n(x)$ с распределением $(\sigma_i)_1^s$ полином $R_s(x) = \prod_{i=1}^s (x - \sigma_i) = x^s + \alpha_{s-1} x^{s-1} + \dots$. В случае, когда рассматривается все семейство полиномов данного паспорта $Q_n(x, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_l)$ (см. теорему 4), имеем $\alpha_i = \alpha_i(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_l)$. Полиномы II класса, распределенные по паспортам, обнаруживают глубокую однотипность аналитической структуры.

Теорема 5. Для полиномов любого паспорта $[n, s, p]$ $Q_n(x_1, \theta_1, \dots, \theta_l) = \theta_1 x^n + \theta_{l-1} x^{n-1} + \dots + \theta_1 x^{n-l+1} + y_{n-l} x^{n-l} + \dots$ имеют местные дифференциальные зависимости

$$\frac{\partial Q_n}{\partial \theta_i} = \varphi_{i-1}(x) R_s(x), \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad (3)$$

т. е. всегда производная от полинома II класса по каждому из его параметров деформации θ_i есть кратное от резольвенты полинома.

Коэффициенты полинома $\varphi_{i-1}(x)$ легко выражаются через производные от коэффициентов (y_i) из условия равенства нулю некоторых коэффициентов полинома $\partial Q_n / \partial \theta_i$.

Теорема 5 дает метод аналитического построения полиномов II класса как интегралов системы обыкновенных дифференциальных уравнений; для этого вполне достаточно первого уравнения (4) при $i = 1$, т. е.

$$\frac{\partial Q_n}{\partial \theta_1} = R_s(x). \quad (4')$$

В этом уравнении резольвента исключается с помощью легко проверяемой зависимости

$$x(x-1) \frac{\partial Q_n}{\partial x} = n \theta_l R_s(x) \psi_l(x). \quad (5)$$

Здесь $\psi_l(x) = \prod_1^l (x - \lambda_i)$, где (λ_i) — корни $\partial Q_n / \partial x$, не входящие в число узлов Q_n . Заметим, что формула (5) написана для случая, когда в число узлов (σ_i) входят 0 и 1; все остальные случаи приводятся к этому (частный случай см. (4)).

После исключения $R_s(x)$ уравнение (4) распадается на систему n уравнений, дифференциальную относительно $s-1$ неизвестных функций y_{s-1}, \dots, y_1 ($y_0 = \pm 1$) и алгебраическую относительно l неизвестных коэффициентов $\psi_l(x)$.

Дополнительные условия для определения постоянных интегрирования получаются из аналитического вида полинома $Q_n(x)$ на границе области M_l , где он превращается в полином высшего паспорта. Так, например⁽⁵⁾, для построения полиномов паспорта $[n, n-1, 0]$ (полиномы Н. И. Ахиезера) надо считать уже известными полиномы паспорта $[n, n, 0]$ (т. е. полиномы Е. И. Золотарева).

Считая все полиномы II класса $Q_n(x)$ известными, вернемся к задаче, поставленной в начале этой заметки. Пусть старшие коэффициенты $Y_n(x)$ числом $l+1$ заданы; обозначим их через $b_n, b_{n-1}, \dots, b_{n-l}$. Число s узлов полинома $Q_n(x) = Y_n(x)/L$ подчинено условию $s \geq n+1-l$; следовательно, $Q_n(x)$ определяется функционалом (*) в области M_l , если $s = n+1-l$, и им же вне и на границе M_l , если $Q_n(x)$ имеет большее число узлов.

Теорема 6. Среди полиномов, определенных отрезком (*) во всей неограниченной области изменения $(\vartheta_i)_1^l$, находится один и только один полином $Q_n(x)$, коэффициенты которого $q_n, q_{n-1}, \dots, q_{n-l}$ пропорциональны соответственно числам $b_n, b_{n-1}, \dots, b_{n-l}$; если обозначить через $1/M$ общую величину отношений q_i/b_i , то $|M| = L$ и $Y_n(x) = |M| Q_n(x)$.

Для отыскания $Q_n(x)$ и M надо в семействе полиномов $Q_n(x, \theta_1, \dots, \theta_l)$, определенных отрезком (*), положить $\theta_i = \lambda b_i$ ($i = n, n-1, \dots, n-l+1$) и

$$y_{n-l}(\lambda b_{n-l+1}, \dots, \lambda b_n) = \lambda b_{n-l}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) определится единственный (согласно теореме 6) действительный корень $\lambda = \lambda_0$. Если окажется $\lambda_0 < 0$, то найденный $Q_n(x)$ следует заменить на $-Q_n(x)$. Отклонение $L = 1/\lambda_0$.

Ленинградский институт
авиационного приборостроения

Поступило
27 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Вороновская, ДАН, 99, № 1 (1954). ² Е. В. Вороновская, Усп. матем. наук, 9, в. 4 (1954). ³ Е. В. Вороновская, ДАН, 99, № 2 (1954). ⁴ Е. В. Вороновская, Усп. матем. наук, 11, в. 1 (1956). ⁵ Е. В. Вороновская, ДАН, 110, № 5 (1956).

А. В. ЕФИМОВ

О ПРИБЛИЖЕНИИ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ СУММАМИ ФУРЬЕ И СУММАМИ ФЕЙЕРА

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 4 I 1957)

Пусть \mathfrak{M} — некоторый класс непрерывных функций и U_n — линейный оператор (метод приближения), приводящий в соответствие каждой функции $f \in \mathfrak{M}$ некоторый полином порядка n , значение которого в точке обозначим через $U_n(f, x)$.

Мы рассматриваем две задачи:

I. Найти главный член уклонения функции $f(x)$ от $U_n(f, x)$ с равномерным относителем всего класса \mathfrak{M} остаточным членом, т. е. получить представление:

$$f(x) - U_n(f, x) = A_{U_n}(f, x) + O(B_{U_n}(\mathfrak{M})).$$

II. Исследовать поведение верхней грани

$$\mathcal{O}_{U_n}(\mathfrak{M}) = \sup_{f \in \mathfrak{M}} \|f(x) - U_n(f, x)\| = \sup_{f \in \mathfrak{M}} \max_x |f(x) - U_n(f, x)|,$$

т. е. верхней грани уклонений функции $f(x)$ от $U_n(f, x)$, распространенной на весь класс \mathfrak{M} .

В ряде случаев решение задачи I позволяет найти асимптотически точное решение задачи II. Действительно, имеем

$$\mathcal{O}_{U_n}(\mathfrak{M}) = \sup_{f \in \mathfrak{M}} \|A_{U_n}(f, x)\| + O(B_{U_n}(\mathfrak{M})).$$

Поэтому, если

$$B_{U_n}(\mathfrak{M}) = o(\mathcal{O}_{U_n}(\mathfrak{M})),$$

то

$$\mathcal{O}_{U_n}(\mathfrak{M}) \approx \sup_{f \in \mathfrak{M}} \|A_{U_n}(f, x)\|.$$

Первая задача впервые была решена Е. В. Вороновской⁽¹⁾ для приближения дважды дифференцируемых функций полиномами С. Н. Бернштейна. Порядок же убывания $\mathcal{O}_{U_n}(\mathfrak{M})$ для некоторых важных классов функций и методов приближения дан Лебегом⁽²⁾, Джексоном⁽³⁾ и С. Н. Бернштейном⁽⁴⁾ в 1910—1912 гг. Метод получения асимптотически точного равенства из выражения главного члена уклонения применялся ранее С. Б. Стечкиным⁽⁵⁾ для приближений некоторых классов аналитических функций суммами Тейлора.

Определим некоторые классы непрерывных функций периода 2π . Для любого целого $k \geq 0$ положим

$$\omega_k(h, f) = \sup_{|\delta| \leq h} \|\Delta_\delta^k f(x)\|,$$

где $\Delta_{\delta}^h f(x) = \sum_{i=0}^h (-1)^{h-i} \binom{h}{i} f\left(x + (h-i)\frac{\delta}{2}\right)$, $h \geq 0$, $(\Delta_{\delta}^0 f(x) = f(x))$.

Будем говорить, что функция $f(x)$ принадлежит классу $MW^r H_k^{\alpha}$, если ее производная $f^{(r)}(x)$ в смысле Вейля порядка $r \geq 0$ ($f^{(0)}(x) = f(x)$) удовлетворяет условию

$$\omega_k(h, f^{(r)}) \leq Mh^{\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1.$$

Для краткости будем писать MW^r , если $k=0$, и MH_k^{α} , если $r=0$ и $r \geq 1$. Классы MH_2^{α} введены А. Зигмундом⁽³⁾. Сопряженные классы обозначаем соответственно через $\overline{MW}^r H_k^{\alpha}$ при $r > 0$ и \overline{MH}_k^{α} при $r=0$. Кроме того, по аналогии с классами MW_{β}^r , введенными в работе С. Б. Стечкина⁽⁷⁾, введем классы $MW_{\beta}^r H_k^{\alpha}$. Будем говорить, что $f(x) \in MW_{\beta}^r H_k^{\alpha}$, $r \geq 0$, $0 < \alpha \leq 1$, если $f(x)$ представляется в форме

$$f(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\pi m^r} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(x+t) \cos\left(mt + \frac{\beta\pi}{2}\right) dt, \quad (1)$$

где $\varphi(x) \in MH_k^{\alpha}$ ($0 < \alpha \leq 1$) и $\int_{-\pi}^{\pi} \varphi(x) dx = 0$.

При $\beta=r$ и $\beta=r+1$ получаем соответственно классы $MW^r H_k^{\alpha}$ и $\overline{MW}^r H_k^{\alpha}$. Константу $M=1$ мы для краткости будем опускать. Будем рассматривать следующие методы приближения: частичные суммы Фурье, т. е.

$$U_n(f, x) = S_n(f, x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \quad (n=0, 1, 2, \dots),$$

и суммы Фейера, т. е.

$$U_n(f, x) = \sigma_n(f, x) = \frac{1}{n+1} \sum_{h=0}^n S_h(f, x).$$

Задача I для классов H_1^1 и H_2^1 и приближений суммами Фейера решена Заманским⁽⁸⁾.

Порядок величин $\mathcal{O}_{\sigma_n}(H_1^{\alpha})$ дан С. Н. Бернштейном⁽⁴⁾, порядок же величин $\mathcal{O}_{\sigma_n}(\overline{H}_1^{\alpha})$ при $0 < \alpha < 1$ вытекает из результатов И. И. Привалова⁽⁹⁾ и С. Н. Бернштейна⁽⁴⁾, а порядок $\mathcal{O}_{\sigma_n}(\overline{H}_1^1)$ дан Алексичем⁽¹⁰⁾. Асимптотически точные результаты для $\mathcal{O}_{\sigma_n}(H_1^{\alpha})$ ($0 < \alpha \leq 1$) даны С. М. Никольским⁽¹¹⁾. Первый асимптотически точный результат для $\mathcal{O}_{S_n}(\mathfrak{M})$ принадлежит А. Н. Колмогорову⁽¹²⁾, который рассмотрел $\mathcal{O}_{S_n}(W^r)$ в случае целых $r \geq 1$. В. Т. Пинкевич⁽¹³⁾ рассмотрел $\mathcal{O}_{S_n}(W^r)$ для любых $r > 0$. Наиболее общий результат в этом направлении принадлежит С. М. Никольскому^(14, 15), который доказал, что для любых $r \geq 0$ и $0 \leq \alpha \leq 1$

$$\left. \mathcal{O}_{S_n} \frac{(W^r H_1^{\alpha})}{(W^r H_1^{\alpha})} \right\} = \frac{C_1(\alpha)}{\pi} \frac{\ln n}{n^{r+\alpha}} + O\left(\frac{1}{n^{r+\alpha}}\right), \quad (2)$$

где

$$C_1(\alpha) = \sup_{f \in H_1^{\alpha}} |a_1(f)| = \sup_{f \in H_1^{\alpha}} \left| \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos x dx \right| = \frac{2^{1+\alpha}}{\pi} \int_0^{\pi/2} t^{\alpha} \sin t dt.$$

Теорема 1. Пусть $f(x)$ — непрерывная функция периода 2π , $\omega_2(h, f)$ — ее модуль гладкости. Тогда

$$f(x) - \sigma_{n-1}(f, x) = -\frac{1}{2\pi} \int_a^\infty \frac{f\left(x + \frac{2t}{n}\right) - 2f(x) + f\left(x - \frac{2t}{n}\right)}{t^2} dt + O\left(\omega_2\left(\frac{1}{n}, f\right)\right)$$

где $a > 0$ — любая постоянная.

При $\omega_2(h, f) = h$ получаем результат Заманского⁽⁸⁾.

Теорема 2. Пусть $f(x) \in H_2^1$ и $\bar{f}(x)$ — сопряженная функция. Тогда

$$\bar{f}(x) - \bar{\sigma}_{n-1}(f, x) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{a_1} \left[f\left(x + \frac{t}{n}\right) - f\left(x - \frac{t}{n}\right) \right] \frac{\sin t}{t^2} dt + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

где a_1 — наименьший корень уравнения $\int_0^u \frac{\sin t}{t} dt = \frac{\pi}{2}$.

Из теоремы 2 и результатов автора⁽¹⁷⁾ вытекает:

Теорема 3. Справедливо асимптотическое равенство

$$\mathcal{G}_{\sigma_n}(\bar{H}_2^1) = \sup_{f \in H_2^1} \|\bar{f}(x) - \bar{\sigma}_n(f, x)\| = \frac{1}{2 \ln(V\sqrt{2} + 1)} \frac{\ln n}{n} + O\left(\frac{1}{n}\right).$$

Обозначим через $R_n(f, x)$ остаток ряда Фурье (1) для функции $f(x) \in W'_\beta H_k^\alpha$ при $r > 0$, а через $r_{n, \beta}(\varphi, x)$ — остаток ряда Фурье для функции $f(x) \in W_\beta^0 H_k^\alpha$, т. е.

$$\begin{aligned} r_{n, \beta}(\varphi, x) &= \cos \frac{\beta\pi}{2} [\varphi(x) - S_n(\varphi, x)] + \sin \frac{\beta\pi}{2} [\bar{\varphi}(x) - \bar{S}_n(\varphi, x)] = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} [\varphi(x) - \varphi(x+t)] \frac{\sin\left(\frac{2n+1}{2}t + \frac{\beta\pi}{2}\right)}{2 \sin \frac{t}{2}} dt, \end{aligned}$$

где $S_n(\varphi, x)$ и $\bar{S}_n(\varphi, x)$ — частичные суммы соответственно ряда Фурье функции $\varphi(x)$ и сопряженного ряда.

Из результатов С. Б. Стечкина⁽¹⁶⁾ вытекает, что при $0 < \alpha \leq 1$, $k > 2$ справедливо включение

$$C_1 H_k^\alpha \subset H_2^\alpha \subset C_2 H_k^\alpha,$$

где $0 < C_1 < C_2$ — некоторые постоянные. Отсюда, используя теоремы 1 и 2, получим следующую теорему.

Теорема 4. Пусть $f(x) \in W'_\beta H_k^\alpha$. Тогда для любых $r > 0$ и $0 < \alpha \leq 1$ справедливо равенство

$$\begin{aligned} R_n(f, x) &= f(x) - \sum_{m=1}^n \frac{1}{\pi m^r} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(x+t) \cos\left(mt + \frac{\beta\pi}{2}\right) dt = \\ &= \frac{1}{(n+1)^r} r_{n, \beta}(\varphi, x) + O\left(\frac{1}{n^{r+\alpha}}\right). \end{aligned}$$

Полагая здесь $\beta = r$ и $\beta = r+1$, получаем решение задачи I для приближения функций классов $W^r H_k^\alpha$ и $\overline{W^r H_k^\alpha}$ суммами Фурье.

Теорема 5. Пусть $f(x) \in W_{\beta}^0 H_k^{\alpha}$. Тогда для любых $0 < \alpha \leq 1$

$$r_{n, \beta}(\varphi, x) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{m=1}^{\left[\frac{n}{2}\right]-3} \frac{1}{m^2} \left\{ \int_0^{2m\pi} \left[\varphi(x) - \varphi\left(x + \frac{t}{n} + \frac{5-\beta}{2n} \pi\right) \right] \cos t \, dt - \right. \\ \left. - \int_{-2m\pi}^0 \left[\varphi(x) - \varphi\left(x + \frac{t}{n} - \frac{3+\beta}{2n} \pi\right) \right] \cos t \, dt \right\} + O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right).$$

Положим

$$C_k(\alpha) = \sup_{f \in H_k^{\alpha}} |a_1(f)| = \sup_{f \in H_k^{\alpha}} \left| \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos x \, dx \right|.$$

Теорема 6. При любом $0 < \alpha \leq 1$ справедливо асимптотическое равенство

$$G_{S_n}(W_{\beta}^0 H_k^{\alpha}) = \frac{C_k(\alpha)}{\pi} \frac{\ln n}{n^{\alpha}} + O\left(\frac{\ln \ln n}{n^{\alpha}}\right).$$

Из теоремы 4 и 6 вытекает

Теорема 7. При любых $r \geq 0$ и $0 < \alpha \leq 1$ справедливо асимптотическое равенство

$$G_{S_n}(W_{\beta}^r H_k^{\alpha}) = \frac{C_k(\alpha)}{\pi} \frac{\ln n}{n^{r+\alpha}} + O\left(\frac{\ln \ln n}{n^{r+\alpha}}\right).$$

Полагая в теоремах 5—7 $\beta = r$ и $\beta = r + 1$, получаем решение задач I и II для приближения функций классов H_k^{α} и \bar{H}_k^{α} суммами Фурье и решение задачи II для приближения функций классов $W^r H_k^{\alpha}$ и $\bar{W}^r H_k^{\alpha}$ суммами Фурье.

Выражаю глубокую благодарность С. Б. Стечкину за постановку задачи и ценные советы и указания при выполнении настоящей работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
3.1.1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Вороновская, ДАН, 79 (1932). ² H. Lebesgue, Bull. Soc. Math. de France, 38, 184 (1910). ³ D. Jackson, Über die Genauigkeit der Annäherung stetiger Funktionen durch ganze rationale Funktionen, Göttingen, 1911. ⁴ С. Н. Бернштейн, Сообщ. Харьковск. матем. общ., сер. 2, 13, 49 (1912). ⁵ С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., 17, 461 (1953). ⁶ A. Zygmund, Duke Math. J., 12, 47 (1945). ⁷ С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 643 (1956). ⁸ M. Zamanaky, Ann. Sci. Ecole Norm. Sup., 66, 19 (1949). ⁹ I. Privaloff, Bull. Soc. Math. de France, 44, 00 (1916). ¹⁰ G. Alexits, Matematikai Fizikai Lapok, 48, 410 (1941). ¹¹ С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, 501 (1940). ¹² А. Колмогоров, Ann. Math., 36, 521 (1935). ¹³ В. Т. Пинкевич, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, 521 (1940). ¹⁴ С. М. Никольский, ДАН, 32, 386 (1941). ¹⁵ С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 15 (1945). ¹⁶ С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., 15, 219 (1951). ¹⁷ А. В. Ефимов, Изв. АН СССР, сер. матем., 21, 283 (1957).

В. Ф. ЖДАНОВИЧ

РЕШЕНИЕ МЕТОДОМ ФУРЬЕ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ СМЕШАННЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 10 XII 1956)

Будем решать смешанную задачу для гиперболической в узком смысле (1) системы

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) = A(x) \frac{\partial}{\partial x} u(x, t) + B(x) u(x, t)$$

($0 \leq x \leq l$, $0 \leq t \leq T < +\infty$) с краевыми и начальными условиями

$$a) \quad M \frac{\partial}{\partial t} u(0, t) + Nu(0, t) + P \frac{\partial}{\partial t} u(l, t) + Qu(l, t) = 0;$$

$$b) \quad u(x, 0) = f(x),$$

где $u(x, t)$ — n -мерная вектор-функция с комплексными координатами. Матрица $A(x)$ дважды, а $B(x)$ один раз непрерывно дифференцируемы для $x \in [0, l]$; кроме того, собственные значения матрицы $A(x)$ не обращаются в нуль на сегменте $[0, l]$. Матрицы M, N, P, Q комплексные, причём

$$\text{rang} \begin{pmatrix} M & P \\ N & Q \end{pmatrix} = n + q, \quad \text{rang} \|M, P\| = q \quad (0 \leq q \leq n).$$

Пусть $D_2(0, l)$ — банахово пространство классов измеримых функций $f(x)$ ($0 \leq x \leq l$), эквивалентных относительно нормы $\|f(x)\|_{D_2(0, l)}$ $= \left(\int_0^l \|f(x)\|^2 dx + \|Mf(0) + Pf(l)\|^2 \right)^{1/2}$ и пусть в условии (2b) $f(x) \in D_2(0, l)$.

Положим в краевой задаче (1), (2a) $u(x, t) = y(x) e^{\lambda t}$. Для нахождения $y(x)$ ($0 \leq x \leq l$) и λ получим параметрическую задачу

$$a) \quad A(x) y'(x) + B(x) y(x) = \lambda y(x);$$

$$b) \quad (M\lambda + N) y(0) + (P\lambda + Q) y(l) = 0.$$

Для системы (4a) можно построить (2) фундаментальную матрицу $Y(x, \lambda)$, аналитическую по λ для каждого $x \in [0, l]$ в каждой из областей: 1) $\text{Re} \lambda < -\gamma$, 2) $|\text{Re} \lambda| < \gamma$, 3) $\text{Re} \lambda > \gamma$, где γ — достаточно большое положительное число, и имеющую асимптотическое представление

$$Y(x, \lambda) = \left[K(x) + O\left(\frac{1}{\lambda}\right) \right] \exp \left[\lambda \int_0^x \Lambda(\xi) d\xi \right]$$

равномерно относительно $x \in [0, l]$ при $\lambda \rightarrow \infty$. Здесь $\Lambda(x) = [\nu_1(x), \nu_2(x), \dots, \nu_n(x)]$ — диагональный вид матрицы $A^{-1}(x)$: $\Lambda(x) = K^{-1}(x) A^{-1}(x) K(x)$, причём $K(x)$ можно выбрать так, что функции $\nu_i(x)$ ($i = 1, 2, \dots, n$, $0 \leq x \leq l$) будут непрерывными и будут располагаться в убывающем порядке.

ядке: $v_1(x) > v_2(x) > \dots > v_m(x) > 0 > v_{m+1}(x) > \dots > v_n(x)$. Для нахождения собственных значений задачи (4) составим характеристический определитель $\Delta(\lambda) = \det [(M\lambda + N)Y(0, \lambda) + (P\lambda + Q)Y(0, l)]$ и разложим его, пользуясь формулой (5), следующим образом: $\Delta(\lambda) = \lambda^q \left[\varphi(\lambda) + \sum_{i=1}^{2^n} b_i(\lambda) e^{\alpha_i \lambda} \right]$, где $b_i(\lambda) \rightarrow 0$ при $\lambda \rightarrow \infty$ ($i = 1, 2, \dots, 2^n$);

$\varphi(\lambda) = \sum_{i=1}^{2^n} a_i e^{\alpha_i \lambda}$ — некоторый полином Дирихле, причем α_i ($i = 1, 2, \dots$

$\dots, 2^n$) — расположенные в убывающем порядке числа: $0, \int_0^l v_i(\xi) d\xi$ ($i = 1, 2, \dots, 2^n$), суммы этих чисел по 2, по 3 и т. д. до n , в част-

ности, $\alpha_1 = \int_0^l \sum_{i=1}^m v_i(\xi) d\xi$, $\alpha_{2^n} = \int_0^l \sum_{i=m+1}^n v_i(\xi) d\xi$.

Определение 1. Краевые условия (4b) (а также (2a)) называются регулярными, если $a_1 \neq 0, a_{2^n} \neq 0$.

Теорема 1. Если краевые условия регулярны, то задача (4) имеет четное множество собственных значений и все они расположены в поясе $-\gamma < \operatorname{Re} \lambda < \gamma < +\infty$.

Пусть $\{\lambda_s\}$ ($s = 0, \pm 1, \dots$) — нули функции $\Delta(\lambda)$, перенумерованные по возрастанию мнимой части; $\{k_s\}$ — их кратности; $\{p_s\}$ — кратности собственных значений λ_s ; тогда, как известно⁽³⁾, $p_s \leq k_s$. Если $p_s < k_s$ хотя бы для одного s , то в краевой задаче (1), (2) неизвестную функцию $u(x, t)$ будем считать прямоугольной матрицей, причем положим

$$u(x, t) = \mathcal{Y}_{nk}(x) e^{J_k(\lambda) t} \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (6)$$

где $\mathcal{Y}_{nk}(x)$ ($0 \leq x \leq l$) — неизвестная прямоугольная матрица из n строк и k столбцов; $J_k(\lambda)$ — k -мерная жорданова клетка. Для нахождения $\mathcal{Y}_{nk}(x)$ ($k = 1, 2, \dots$) получим параметрические задачи

$$a) \quad A(x) \mathcal{Y}'_{nk}(x) + B(x) \mathcal{Y}_{nk}(x) = \mathcal{Y}_{nk}(x) J_k(\lambda); \quad (7)$$

$$b) \quad M \mathcal{Y}_{nk}(0) J_k(\lambda) + N \mathcal{Y}_{nk}(0) J_k(\lambda) + P \mathcal{Y}_{nk}(l) J_k(\lambda) + Q \mathcal{Y}_{nk}(l) = 0.$$

Пользуясь теорией собственных и присоединенных функций^(3,4), устанавливаем следующие свойства этих задач: 1) все задачи (7) для $k = 1, 2, \dots$ имеют общие собственные значения, а именно числа λ_s ($s = 0, \pm 1, \dots$); 2) число линейно независимых решений задачи (7) при возрастании k не убывает и при $k \geq k_s$ равно k_s ; 3) эти k_s решений можно выбрать так, что они будут состоять из p_s групп матриц: $\|0, \dots, 0, y_1^{(i)}(x), y_2^{(i)}(x), \dots, y_{m_i}^{(i)}(x)\|$, $\|0, \dots, 0, 0, y_1^{(i)}(x), \dots, y_{m_i-1}^{(i)}(x)\|$, \dots , $\|0, \dots, 0, 0, 0, \dots, 0, y_1^{(i)}(x)\|$ ($i = 1, 2, \dots, p_s$), где $y_j^{(i)}(x)$ ($0 \leq x \leq l$; $i = 1, 2, \dots, p_s$; $j = 1, 2, \dots, m_i$) — n -мерные столбцы. Из матриц $\mathcal{Y}_{nm_i}^{(s)}(x) = \|y_1^{(i)}(x), y_2^{(i)}(x), \dots, y_{m_i}^{(i)}(x)\|$ ($i = 1, 2, \dots, p_s$) по формуле (6) построим матрицы $U_{nm_i}^{(s)}(x, t) = \mathcal{Y}_{nm_i}^{(s)}(x) \exp J_{m_i}(\lambda_s) t$ ($s = 0, \pm 1, \dots$; $i = 1, 2, \dots, p_s$), а эти последние для каждого s ($s = 0, \pm 1, \dots$) объединим в одну

$$U_{nk_s}^{(s)}(x, t) = \mathcal{Y}_{nk_s}^{(s)}(x) e^{I_s t}, \quad (8)$$

где $I_s = [J_{m_1}(\lambda_s), J_{m_2}(\lambda_s), \dots, J_{m_{p_s}}(\lambda_s)]$ — квазидиагональная матрица;

$$\mathcal{Y}_{nk_s}^{(s)}(x) = \|\mathcal{Y}_{nm_1}^{(s)}(x), \mathcal{Y}_{nm_2}^{(s)}(x), \dots, \mathcal{Y}_{nm_{p_s}}^{(s)}(x)\|. \quad (9)$$

Каждый столбец матрицы (8) является решением краевой задачи (1), (2a), а потому, если $f(x) \in D_2(0, l)$ представлена в виде суммы ряда

$$f(x) = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \mathcal{Y}_{nh_s}^{(s)}(x) a_s, \quad (10)$$

то формальное решение задачи (1), (2) будет иметь вид

$$\sum_{s=-\infty}^{+\infty} \mathcal{Y}_{nh_s}^{(s)}(x) e^{I s t} a_s. \quad (11)$$

Определение 2. Краевые условия

$$s^* v(t) = -R \frac{\partial}{\partial t} v(0, t) + S v(0, t) - V \frac{\partial}{\partial t} v(l, t) + W v(l, t) = 0 \quad (12)$$

называются сопряженными с краевыми условиями (2a), если найдутся такие матрицы $\|H_1, H_2\|$ и $\|G_1, G_2\|$, что для любых $u(x, t) \in C^{(1)}(\Omega)$, $v(x, t) \in C^{(1)}(\Omega)$ ($\Omega = [0, l] \times [0, T]$)

$$v^*(x, t) A(x) u(x, t) \Big|_{x=0}^{x=l} = \frac{\partial}{\partial t} [Rv(0, t) + Vv(l, t)]^* [Mu(0, t) + Pu(l, t)] + \\ + [H_1 v(0, t) + H_2 v(l, t)]^* su(t) + [s^* v(t)]^* [G_1 u(0, t) + G_2 u(l, t)], \quad (13)$$

где $su(t)$ — левая часть краевого условия (2a)*.

Матрицы R, S, V, W находятся сравнением коэффициентов в тождестве (13). Не ограничивая общности результатов, в условии (2a) можно считать

$$\|M, P, N, Q\| = \begin{vmatrix} M_{qn} & P_{qn} & N_{qn} & Q_{qn} \\ 0_{n-qn} & 0_{n-qn} & N_{n-qn} & Q_{n-qn} \end{vmatrix},$$

где 0_{n-qn} — матрица из нулей. Тогда нетрудно доказать, что

$$\|R, V, S, W\| = \begin{vmatrix} R_{qn} & V_{qn} & S_{qn} & W_{qn} \\ 0_{n-qn} & 0_{n-qn} & S_{n-qn} & W_{n-qn} \end{vmatrix}.$$

Определение 3. Краевая задача для системы

$$-\frac{\partial}{\partial t} v(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [A^*(x) v(x, t)] + B^*(x) v(x, t) \quad (14)$$

с краевыми условиями (12) называется сопряженной с задачей (1), (2a).

Производя разделение переменных в задаче (14), (12) по формуле $v(x, t) = z(x) e^{-\mu t}$, получим параметрическую задачу:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & -\frac{d}{dx} [A^*(x) z(x)] + B^*(x) z(x) = \mu z(x); \\ \text{b)} \quad & (R\mu + S) z(0) + (V\mu + W) z(l) = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Теорема 2. Если λ_s — нуль функции $\Delta(\lambda)$ кратности k_s и собственное значение задачи (4) кратности p_s , то $\mu_s = \bar{\lambda}_s$ будет нулем характеристического определителя $\Delta_1(\mu)$ задачи (15) той же кратности k_s и собственным значением задачи (15) той же кратности p_s .

Пусть $F_{nh}(x)$ и $G_{nm}(x)$ ($k, m = 1, 2, \dots$; $0 \leq x \leq l$) — две прямоугольные матрицы. Введем обозначение

$$[F_{nh}(x), G_{nm}(x)] = \\ = \int_0^l G_{nm}^*(x) F_{nh}(x) dx + [RG_{nm}(0) + VG_{nm}(l)]^* [MF_{nh}(0) + PF_{nh}(l)].$$

* $v^* u$ здесь и далее означает скалярное произведение векторов u и v .

Теорема 3. Если $\mathcal{Z}_{nh_s}^{(s)}(x)$ ($s = 0, \pm 1, \dots$) — система матриц, построенная из собственных и присоединенных функций задачи (4), $Z_{nh_r}^{(r)}(x)$ ($r = 0, \pm 1, \dots$) — такая же система для задачи (15), то для $s \neq r$ $[\mathcal{Z}_{nh_s}^{(s)}(x), Z_{nh_r}^{(r)}(x)] = 0$.

Теорема 4. Если $f(x) \in D_2(0, l)$ представлена в виде суммы ряда (10), то $a_s = [f(x), B_s^{*-1} Z_{nh_s}^{(s)}(x)]$, где $B_s = [\mathcal{Z}_{nh_s}^{(s)}(x), Z_{nh_s}^{(s)}(x)]$ ($s = 0, \pm 1, \dots$).

Для обоснования изложенной схемы воспользуемся порожденным задачей 4) линейным дифференциальным оператором $\mathcal{L}y = A(x)y'(x) + B(x)y(x)$, где $y(x) \in C^{(1)}(0, l)$ и $MA(0)y'(0) + [MB(0) + N]y(0) + PA(l)y'(l) + PB(l) + Q]y(l) = 0$.

Теорема 5. Если краевые условия регулярны, $f(x)$ ($0 \leq x \leq l$) принадлежит области определения оператора $\mathcal{L}y$, $f_1(x) = \mathcal{L}f(x)$ непрерывна и удовлетворяет условию $N_{n-qn}f_1(0) + Q_{n-qn}f_1(l) = 0$, а $f_1'(x) \in \mathcal{L}_2(0, l)$, то ряд (11) при некоторой, не зависящей от выбора функции $f(x)$, группировке членов сходится равномерно на Ω к непрерывно дифференцируемой функции $u(x, t)$, удовлетворяющей уравнению (1) и условиям (2).

Введем банахово пространство $M_2(\Omega)$ измеримых функций $f(x, t)$, $(x, t) \in \Omega$, таких, что для каждого $t \in [0, T]$ $f(x, t)$ принадлежит $D_2(0, l)$ и $\|f(x, t)\|_{D_2(0, l)} < m_0 < +\infty$ равномерно относительно t ; $\|f(x, t)\|_{M_2\Omega} = \sup_{0 \leq t \leq T} \|f(x, t)\|_{D_2(0, l)}$. $M_2(\Omega)$ — полное пространство.

Определение 4. Функция $u(x, t) \in M_2(\Omega)$ называется обобщенным решением⁽⁵⁾ задачи (1), (2), если она для любого $t \in [0, T]$ и любой функции $v(x, t) \in C^{(1)}(\Omega)$, для которой $S_{n-qn}v(0, t) + W_{n-qn}v(l, t) = 0$, удовлетворяет интегральному уравнению

$$\iint_{\Omega(t)} [\Phi^* v(x, \tau)]^* u(x, \tau) dx d\tau - [u(x, t), v(x, t)] + [f(x), v(x, 0)] + \\ + \int_0^t [S^* v(\tau)]^* [Mu(0, \tau) + Pu(l, \tau)] d\tau = 0,$$

где $\Phi^* v(x, \tau) = \frac{\partial}{\partial \tau} v(x, \tau) - \frac{\partial}{\partial x} [A^*(x)v(x, \tau)] + B^*(x)v(x, \tau)$, $(x, \tau) \in \Omega(t) = [0, l] \times [0, t]$, $[u(x, t), v(x, t)] = \int_0^l v^*(x, t) u(x, t) dx + [Rv(0, t) + Vv(l, t)]^* [Mu(0, t) + Pu(l, t)]$.

Теорема 6. Если краевые условия регулярны и если $f(x) \in D_2(0, l)$, то ряд (11) сходится при некоторой группировке его членов по норме пространства $M_2(\Omega)$ к некоторой функции $u(x, t)$, $(x, t) \in \Omega$, которая является единственным обобщенным решением задачи (1), (2).

Выражаю благодарность А. Д. Мышкису за ряд ценных советов по изложенному вопросу.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
6 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, 1950.
² В. С. Пугачев, Матем. сборн., 15(57), 1, 24 (1944). ³ М. А. Паймарк, Линейные дифференциальные операторы, 1954. ⁴ М. В. Келдыш, ДАН, 72, № 1, 11 (1951).
⁵ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.

В. К. ЗАХАРОВ

ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВА С МЕТРИКОЙ, ВЫРОЖДАЮЩЕЙСЯ В КОНЕЧНОМ ЧИСЛЕ ВНУТРЕННИХ ТОЧЕК ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 XI 1956)

Пусть D' — конечная область, расположенная в плоскости переменных (x, y) . Обозначим через Γ' замкнутую кривую, ограничивающую область D' , и предположим, что для нее имеют место теоремы вложения С. Л. Соболева (1). Для простоты изложения будем считать, что начало координат находится внутри области D' и что полная граница есть $\Gamma = \Gamma' + (0, 0)$.

1. Пусть $\bar{\Omega}^0$ — многообразие всех непрерывных в D' функций, имеющих ограниченные кусочно-непрерывные первые производные и обращающихся в нуль в некоторой граничной полоске области и в некоторой окрестности точки $(0, 0)$. Полоска и окрестность берутся свои для каждой функции. Обозначим через Gu^0 градиент функции $u^0 \in \bar{\Omega}^0$: $Gu^0 = \left(\frac{\partial u^0}{\partial x}, \frac{\partial u^0}{\partial y} \right)$. Многообразие, составленное из элементов Gu^0 , обозначим через \bar{R}^0 . В \bar{R}^0 введем скалярное произведение по формуле

$$\{Gu^0, Gv^0\} = \iint_{D'} \left[b_{11} \frac{\partial u^0}{\partial x} \frac{\partial v^0}{\partial x} + b_{12} \frac{\partial u^0}{\partial x} \frac{\partial v^0}{\partial y} + b_{12} \frac{\partial u^0}{\partial y} \frac{\partial v^0}{\partial x} + \right. \\ \left. + b_{22} \frac{\partial u^0}{\partial y} \frac{\partial v^0}{\partial y} \right] dx dy, \quad (1)$$

где на коэффициенты b_{11} , b_{12} и b_{22} наложены следующие ограничения:

- 1) b_{11} , b_{12} и b_{22} непрерывны в $D'^\delta = D' \cap (r \geq \delta)$, где $\delta > 0$ и любое, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$;
- 2) либо b_{11} и b_{22} обращаются в бесконечность в точке $(0, 0)$, либо один из них обращается в нуль в точке $(0, 0)$;
- 3) для любых действительных чисел ξ_1 и ξ_2 таких, что $\xi_1^2 + \xi_2^2 > 0$, квадратичная форма

$$B_1(\xi_1, \xi_2; x, y) \equiv b_{11}\xi_1^2 + 2b_{12}\xi_1\xi_2 + b_{22}\xi_2^2 \geq 0 \quad (2)$$

всюду в области $\bar{D}' = D' \cup \Gamma$, причем знак равенства достигается лишь в точке $(0, 0)$ и в том случае, когда или b_{11} или b_{22} обращаются в нуль в этой точке. Обозначим через $\dot{\bar{R}}$ замыкание пространства \bar{R}^0 в метрике (1). Легко видеть, что любой элемент $g \in \dot{\bar{R}}$ равен системе обобщенных частных производных первого порядка функции u в области D' , т. е. $g = Gu = \left(\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y} \right)$.

Для $Gu, Gv \in \dot{\bar{R}}$ скалярное произведение $\{Gu, Gv\}$ также можно вычислять по формуле (1), причем интеграл надо понимать в смысле Лебега. Обозначим через $\dot{\bar{\Omega}}$ многообразие функций u , полученных в результате указанного выше процесса замыкания. Очевидно, $G\dot{\bar{\Omega}} = \dot{\bar{R}}$.

Теорема 1. 1) На части границы Γ' каждая функция из $\bar{\Omega}$ принимает в среднем значение нуль.

2) Если при $\alpha_i \geq 0$, $i = 1, 2$, выполнены условия

$$c^2 r^{\alpha_1} \leq b_{11} \leq C^2 r^{\alpha_1}, \quad c_1^2 r^{\alpha_2} \leq b_{22} \leq C_1^2 r^{\alpha_2}, \quad (3)$$

то любая функция $f(x, y)$, имеющая ограниченные кусочно-непрерывные первые производные в D'^δ и обращающаяся в нуль на Γ' , причем

а) $\{Gf, Gf\} \leq +\infty$;

б) $|f| \leq c^2 r^{\bar{\alpha}/2}$, где $\bar{\alpha} = \min(\alpha_1, \alpha_2) > 0$; $|f| \leq c^2 |\ln r|^{1/2}$, где $\bar{\alpha} = 0$, принадлежит $\dot{\Omega}$.

3) Если для любых ξ_1 и ξ_2

$$(\xi_1^2 + \xi_2^2) r^\alpha \leq c^2 B_1(\xi_1, \xi_2; x, y) \quad (4)$$

при $\alpha < 0$, то любая функция из $\dot{\Omega}$ обращается в нуль в точке $(0, 0)$.

4) Если при $\alpha \neq 0$ выполнено неравенство (4), то для любой функции $u \in \dot{\Omega}$ справедлива оценка

$$\iint_{D'} \sigma(x, y) u^2(x, y) dx dy \leq c^2 \{Gu, Gu\},$$

где $\sigma(x, y) > 0$ при $x^2 + y^2 > 0$ и достаточно гладкая функция, причем

$$\sigma(x, y) = O(r^{x-2} |\ln r|^{-1-\varepsilon_0}), \quad \varepsilon_0 > 0.$$

Заметим, что σ можно, например, взять равным выражению под знаком O .

Из этой теоремы следует, что при выполнении условий (3) при $\alpha_i \geq 0$ в $\dot{\Omega}$ входят функции, обращающиеся в нуль на Γ' ; в точке $(0, 0)$ функции из $\dot{\Omega}$ могут принимать любые значения. Если при $\alpha_i < 0$ выполнено условие (4), то все функции из $\dot{\Omega}$ обращаются в нуль на $\Gamma = \Gamma' + (0, 0)$. Если при $\alpha \neq 0$ и $\alpha < 2$ выполнено условие (4), то все функции из $\dot{\Omega}$ суммируемы в квадрате по области D' .

2. Пусть Ω_1^0 — многообразие всех непрерывных в D' функций, имеющих ограниченные кусочно-непрерывные вторые производные и обращающихся в нуль в некоторой граничной полоске области D' и в некоторой окрестности точки $(0, 0)$. Полоска и окрестность берутся свои для каждой функции. На множестве функций $u^0 \in \Omega_1^0$ определим оператор типа градиента: $Gu^0 = \left(\frac{\partial^2 u^0}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u^0}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 u^0}{\partial y^2} \right)$. Так же как в заметке (3) введем пространство $\dot{\Omega}_1$ и пространство \dot{R}_1 с метрикой, заданной через скалярное произведение

$$\begin{aligned} \{Gu, Gv\} = & \iint_{D'} \left[a_{1111} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + a_{1212} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + a_{2222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \right. \\ & + \frac{1}{2} a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1}{2} a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2} a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \\ & \left. + \frac{1}{2} a_{1122} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2} a_{1122} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right] dx dy, \end{aligned} \quad (5)$$

где на коэффициенты подинтегрального выражения наложены следующие ограничения:

1) все они непрерывны в области D'^δ , где $\delta > 0$ и любое;

2) либо a_{1111} , a_{1212} , a_{2222} обращаются в бесконечность в точке $(0, 0)$, либо один из них обращается в нуль в точке $(0, 0)$;

3) для любых действительных чисел $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$ таких, что $\xi_{11}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{22}^2 > 0$, квадратичная форма

$$B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) \equiv \\ \equiv a_{1111}\xi_{11}^2 + a_{1212}\xi_{12}^2 + a_{2222}\xi_{22}^2 + a_{1112}\xi_{11}\xi_{12} + a_{1222}\xi_{12}\xi_{22} + a_{1122}\xi_{11}\xi_{22} \geq 0$$

всюду в области $\bar{D}' = D' \cup \Gamma$, причем знак равенства может достигаться лишь в точке $(0, 0)$. Легко видеть, что любой элемент $g \in \dot{R}_1$ есть оператор типа градиента, т. е. $g = Gu = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right)$, где производные понимаются в обобщенном смысле и $G\dot{\Omega}_1 = \dot{R}_1$.

Иногда будем предполагать, что

$$c_1^2 r^{\alpha_1} \leq a_{1111} \leq c_1^2 r^{\alpha_1}, \quad (6)$$

$$c_2^2 r^{\alpha_2} \leq a_{1212} \leq c_2^2 r^{\alpha_2}, \quad (7)$$

$$c_3^2 r^{\alpha_3} \leq a_{2222} \leq c_3^2 r^{\alpha_3}, \quad (8)$$

$$0 \leq r^{\alpha_1} \xi_{11}^2 \leq c^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y), \quad (9)$$

$$0 \leq r^{\alpha_2} \xi_{12}^2 \leq c^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y), \quad (10)$$

$$0 \leq r^{\alpha_3} \xi_{22}^2 \leq c^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y). \quad (11)$$

Теорема 2. 1) На части границы Γ' каждая функция из $\dot{\Omega}_1$ принимает в среднем значение нуль вместе с первыми производными.

2) Если при $0 \leq \alpha < 2$ для любых действительных $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$ выполнено условие

$$(\xi_{11}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{22}^2) r^\alpha \leq c^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y), \quad (12)$$

то любая функция $u \in \dot{\Omega}_1$ обращается в нуль в точке $(0, 0)$.

3) Если при $\alpha < 0$ выполнено условие (12), то любая функция $u \in \dot{\Omega}_1$ обращается в нуль вместе со своими производными первого порядка в точке $(0, 0)$.

4) Если выполнены условия (6), (7), (8), (9), (10) и (11) при $0 \leq \alpha_i$, то любая функция $f(x, y)$, которая имеет ограниченные кусочно-непрерывные вторые производные в L'^8 и обращается в нуль на Γ' вместе с первыми производными, причем

$$a) \{Gf, Gf\} < +\infty;$$

$$б) |f| \leq c_1^2 r^{(2-\bar{\alpha})/2} \text{ при } \bar{\alpha} \neq 2, |f| \leq c_1^2 |\ln r|^{1/2} \text{ при } \bar{\alpha} = 2;$$

$$в) \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \leq c_2^2 |\ln r|^{1/2}, \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \leq c_3^2 |\ln r|^{1/2} \text{ при } \bar{\alpha} = 0;$$

$$г) \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \leq c_1^2 r^{-\bar{\alpha}/2}, \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \leq c_3^2 r^{-\bar{\alpha}/2} \text{ при } \bar{\alpha} > 0, \text{ где } \bar{\alpha} = \min(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),$$

принадлежит $\dot{\Omega}_1$.

5) Если при $\alpha \neq 0$ выполнено условие (12), то для функций $u \in \dot{\Omega}_1$ справедливы оценки

$$\iint_{D'} \sigma_0(x, y) u^2(x, y) dx dy \leq c^2 \{Gu, Gu\},$$

$$\iint_{D'} \sigma_1(x, y) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx dy \leq c_1^2 \{Gu, Gu\},$$

$$\iint_{D'} \sigma_1(x, y) \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 dx dy \leq c_2^2 \{Gu, Gu\},$$

где c^2 , c_1^2 и c_2^2 не зависят от функции u ; σ_0 и σ_1 — достаточно гладкие функции, $\sigma_0 > 0$ и $\sigma_1 > 0$ при $x^2 + y^2 > 0$ и

$$\sigma_0(x, y) = \begin{cases} O(r^{\alpha-4} |\ln r|^{-1-\varepsilon_0}) & \text{для } \alpha \neq 2, \\ O(r^{-2} |\ln r|^{-2-\varepsilon_0}) & \text{для } \alpha = 2; \end{cases}$$

$$\sigma_1(x, y) = O(r^{\alpha-2} |\ln r|^{-1-\varepsilon_0}), \quad \varepsilon_0 > 0 \text{ и любое.}$$

Утверждение п. 1 следует из эквивалентности метрик (5) и $W_2^{(2)}$ и D'^8 и теорем вложения С. Л. Соболева (1).

Для доказательства п. 2 продолжим функции $u \in \dot{\Omega}_1$ за область D' нулем. Будем говорить, что $u \in W_2^{(2-\alpha/2)}(D')$, если u имеет обобщенные производные первого порядка u_x и u_y , удовлетворяющие условиям

$$\left(\iint_{D'} |u_x(x + \Delta x, y + \Delta y) - u_x(x, y)|^2 dx dy \right)^{1/2} \leq c^2 (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{(2-\alpha)/4},$$

$$\left(\iint_{D'} |u_y(x + \Delta x, y + \Delta y) - u_y(x, y)|^2 dx dy \right)^{1/2} \leq c^2 (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{(2-\alpha)/4},$$

где c^2 не зависит от Δx и Δy . Показывается, что если $u \in \dot{\Omega}_1$, то $u \in W_2^{(2-\alpha/2)}(D')$. Отсюда следует, что функция u будет непрерывной в области D' (2, 4), и, следовательно, п. 2 теоремы доказан.

Для доказательства п. 4 вводится функция

$$\chi_\delta(x, y) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r < \delta, \\ \{1 - [(\ln |\ln r|)^\varepsilon - (\ln |\ln \delta_1|)^\varepsilon]^2\}^2, & \delta \leq r \leq \delta_1, \\ 1, & r > \delta_1, \end{cases}$$

где $(\ln |\ln \delta|)^\varepsilon - (\ln |\ln \delta_1|)^\varepsilon = 1$, $0 < \varepsilon < 1/2$. Очевидно, функция $f_\delta = \chi_\delta \in \dot{\Omega}_1$. Показывается, что Gf_δ сходится в метрике (5) к Gf . Отсюда следует, что $f \in \dot{\Omega}_1$.

Пп. 3 и 5 доказываются с помощью обычных оценок.

На основании этой теоремы можно сделать следующие выводы.

При выполнении условия (12) для $\alpha < 0$ любая функция из $\dot{\Omega}_1$ обращается в нуль вместе с первыми производными на всей границе Γ .

При выполнении условия (12) для $0 \leq \alpha < 2$ любая функция из $\dot{\Omega}_1$ обращается в нуль вместе с первыми производными на Γ' ; в точке (0, 0) обращается в нуль только сама функция.

При выполнении условий (6), (7), (8), (9), (10) и (11) для $\alpha_i \geq 0$ в $\dot{\Omega}_1$ входят функции, обращающиеся в нуль вместе с первыми производными на Γ' ; в точке (0, 0) как функция, так и ее первые производные могут принимать любые значения.

Если выполнено условие (12), то при $\alpha < 4$ все функции из $\dot{\Omega}_1$ суммируемы в квадрате по области D' , при $\alpha < 2$ суммируемы в квадрате по области D' первые производные.

Все результаты второй части заметки легко обобщаются на случай, когда в скалярном произведении будут участвовать производные порядка m .

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа [в математической физике, Л., 1950]. ² С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (75), 261 (1953). ³ В. К. Захаров, ДАН, 114, № 3 (1957). ⁴ А. А. Дезин, ДАН, 88, № 5 (1953).

В. И. ЗУБОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДАЧИ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ СИСТЕМ
УРАВНЕНИЙ С ОДНОРОДНЫМИ ПРАВЫМИ ЧАСТЯМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 7 I 1957)

В настоящей работе выводятся условия асимптотической устойчивости нулевого решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений с однородными правыми частями и даются точные оценки расстояния интегральной кривой до положения равновесия, а также излагается ряд применений полученных результатов.

Определение 1. Вещественную однозначную непрерывную функцию $X(x_1, \dots, x_n)$, заданную в E_n , будем называть однородной порядка μ и обозначать $X^{(\mu)}$, $\mu = p/q$, где p и q — натуральные числа, q нечетное, если для любой вещественной постоянной c имеет место равенство $X(cx_1, \dots, cx_n) = c^\mu X(x_1, \dots, x_n)$; при этом величину c^μ будем считать положительной при p четном, а при p нечетном — вещественной, имеющей знак c .

Определение 2. Вещественную однозначную непрерывную функцию $V(x_1, \dots, x_n)$, заданную в E_n , будем называть положительно однородной порядка $m > 0$ и обозначать $V^{[m]}$, если для любой вещественной величины c имеет место равенство $V(cx_1, \dots, cx_n) = |c|^m V(x_1, \dots, x_n)$; при этом величину $|c|^m$ считаем положительной.

Рассмотрим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_s}{dt} = X_s^{(\mu)}(x_1, \dots, x_n) \quad (s = 1, \dots, n). \quad (1)$$

Далее, через

$$X = X(t, X^{(0)}) \quad (2)$$

будем обозначать интегральную кривую системы (1) такую, что $X(0, X^{(0)}) = X^{(0)}$, где X — вещественный n -мерный вектор (x_1, \dots, x_n) . Ясно, что вместе с интегральной кривой (2) система (1) имеет семейство интегральных кривых, зависящее от одной произвольной вещественной постоянной c , представимое в форме

$$X = cX(c^{\mu-1}t, X^{(0)}) = X(t, cX^{(0)}).$$

Теорема 1. 1) При p четном нулевое решение системы (1) не может быть асимптотически устойчивым.

2) Если p нечетно и $\mu \neq 1$, то нулевое решение системы (1) может быть асимптотически устойчивым лишь при вещественных возмущениях.

3) Если $\mu = 1$, то нулевое решение системы (1) может быть асимптотически устойчивым при любых комплексных возмущениях. При помощи результатов, содержащихся в работе (1), можно показать, что интегральные кривые системы (1) удовлетворяют неравенству

$$|X(t, X^{(0)})| < At^{-\alpha} \quad (3)$$

при $|X^{(0)}| = 1$, где A и α — положительные постоянные, если только

нулевое решение системы (1) асимптотически устойчиво и $X_s^{(\mu)} \in C_v$, т. е. функции $X_s^{(\mu)}$ непрерывно дифференцируемы по всем своим аргументам в E_n до порядка $\nu \geq 1$ включительно.

Таким образом, в дальнейшем неравенство (3) при $X_s^{(\mu)} \in C_v$, $\nu \geq 1$, следует считать эквивалентным асимптотической устойчивости.

Теорема 2. Если интегральные кривые системы (1) удовлетворяют неравенству (3), то существуют постоянная $m > \mu - 1$ и две функции $W^{[m]}$ и $V^{[m+\mu+1]}$, обладающие следующими свойствами:

- 1) функции $V^{[m-\mu+1]}$ и $-W^{[m]}$ определенно-отрицательные;
- 2) функция $V^{[m-\mu+1]}(X(t, X^{(0)}))$ непрерывно дифференцируема по t и имеет место равенство

$$\frac{dV^{[m-\mu+1]}}{dt} = W^{[m]}.$$

Если, кроме того, $X_s^{(\mu)} \in C_v$, $\nu \geq 1$, то функцию $W^{[m]}$ можно выбрать так, что функция $V^{[m-\mu+1]} \in C_v$ является единственным решением системы

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial V}{\partial x_i} X_i^{(\mu)} = W^{[m]}, \quad \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} = (m+1-\mu)V, \quad (4)$$

определенным условием $V(0, \dots, 0) = 0$.

Теорема 3. Для того чтобы имело место неравенство (3), необходимо и достаточно, чтобы были выполнены следующие неравенства для решения системы (1):

- 1) при $\mu = 1$ $p_1 |X^{(0)}| e^{-p_1 t} \leq |X(t, X^{(0)})| \leq q_1 |X^{(0)}| e^{-q_1 t}$;
- 2) при $\mu > 1$ и $\mu \neq 2k/q$

$$\frac{c_1 |X^{(0)}|}{V^{1+c_2 t |X^{(0)}|^{\mu-1}}} \leq |X(t, X^{(0)})| \leq \frac{d_1 |X^{(0)}|}{V^{1+d_2 t |X^{(0)}|^{\mu-1}}};$$

3) при $\mu \in (0, 1)$ всякое решение системы (1), если предположено (3), после конечного промежутка времени попадает в начало координат. До этого момента имеют место неравенства

$$\sqrt[1-\mu]{a_1 |X^{(0)}|^{1-\mu} - a_2 t} \leq |X(t, X^{(0)})| \leq \sqrt[1-\mu]{b_1 |X^{(0)}|^{1-\mu} - b_2 t}.$$

В указанных неравенствах $a_i, b_i, p_i, q_i, c_i, d_i$ ($i = 1, 2$) — положительные постоянные.

Замечание 1. На возможность случая 3) было указано в работе (2).

Замечание 2. Оценки, приведенные в теореме 3, в некотором смысле не могут быть улучшены, т. е. метод вычисления констант $a_i, b_i, c_i, d_i, p_i, q_i$ ($i = 1, 2$) таков, что можно привести примеры, в которых эти неравенства становятся равенствами.

Рассмотрим систему

$$\frac{dx_s}{dt} = X_s^{(\mu)} + f_s(x_1, \dots, x_n, t) \quad (s = 1, \dots, n). \quad (5)$$

Будем считать, что система (5) имеет решение $X = X(t, X^{(0)}, t_0)$ при любом $X^{(0)} \in E_n$ и $t_0 \in (-\infty, +\infty)$.

Теорема 4. Пусть функции $X_s^{(\mu)} \in C_v$. Для того чтобы все решения системы (5) при любом выборе функций f_s , $|f_s| \leq c |X|^\lambda$ при $|X| \geq R$, $\lambda \leq \mu$, где R — достаточно большая положительная величина, $c > 0$ достаточно мала при $\lambda = \mu$, были ограничены при $t \geq t_0$ необходимо и достаточно, чтобы для любого решения системы (1) имело место (3).

Теорема 5. Если $X_s^{(\mu)} \in C$, и имеет место (3), то нулевое решение системы (5) будет асимптотически устойчиво для любых функций f_j таких, что $|f_s(X, t)| \leq c_1 |X|^\lambda$ при $|X| \leq h$, где $\lambda \geq \mu$, $h > 0$ достаточно мало, $c_1 > 0$ достаточно мало при $\lambda = \mu$. При этом любое решение системы (5), начинающееся при достаточно малых $|X^{(0)}|$, для всех $t \geq t_0$ удовлетворяет оценкам того же вида, что и в теореме 3, если в них заменить t на $t - t_0$, а $X(t, X^{(0)})$ на $X(t, X^{(0)}, t_0)$.

Изучение системы (1) позволяет продвинуть вперед решение вопроса об устойчивости в ряде сомнительных случаях.

Рассмотрим систему

$$\begin{aligned} \frac{dx_s}{dt} &= X_s(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_n) \quad (s = 1, \dots, k); \\ \frac{dy_j}{dt} &= \sum_{i=1}^n p_{ji} y_i + Y_j(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_n) = \\ &= \Phi_j(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_n) \quad (j = 1, \dots, n), \end{aligned} \quad (6)$$

где функции X_s, Y_j голоморфны в окрестности $x_1 = \dots = x_k = y_1 = \dots = y_n = 0$ и их разложения не содержат членов, линейных относительно x_s, y_j .

Предположим, что корни уравнения $|P - \lambda E| = 0$, $\{P\}_{ik} = p_{ik}$, имеют отрицательные действительные части. Обозначим через $u_j(x_1, \dots, x_k)$ аналитические функции, удовлетворяющие системе уравнений

$$\Phi_j(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_n) = 0 \quad (j = 1, \dots, n).$$

Теорема 6. Если $X_s(x_1, \dots, x_k, u_1, \dots, u_n) \equiv 0$ ($s = 1, \dots, k$), то система (6) имеет k голоморфных интегралов и нулевое решение этой системы устойчиво по Ляпунову.

Обозначим через $\bar{X}_s^{(\mu)}(x_1, \dots, x_k)$ формы наименьшей степени в разложении функций $X_s(x_1, \dots, x_k, u_1, \dots, u_n)$ по степеням величин x_1, \dots, x_k .

Теорема 7. Если нулевое решение системы

$$\frac{dx_s}{dt} = \bar{X}_s^{(\mu)} \quad (s = 1, \dots, k)$$

асимптотически устойчиво, то нулевое решение системы (6) также асимптотически устойчиво, и любое решение, начинающееся в достаточно малой окрестности точки $x_1 = \dots = x_k = y_1 = \dots = y_n = 0$, удовлетворяет неравенствам

$$p_1 |Z^{(0)}| e^{-\mu t} \leq |Z(t, Z^{(0)})| \leq \frac{c_1 |Z^{(0)}|}{\sqrt[{\mu-1}]{1 + c_2 t |Z^{(0)}|^{\mu-1}}} \quad \text{при } t > 0;$$

$c_i, p_i > 0$ ($i = 1, 2$) — константы; $Z(t, Z^{(0)}) = (x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_n)$ — решение системы (6); $Z^{(0)} = (x_1^{(0)}, \dots, x_k^{(0)}, y_1^{(0)}, \dots, y_n^{(0)})$.

Отметим, что теорема 6 устанавливается при помощи результатов содержащихся в § 65 работы (3).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
2 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Красовский, Прикл. матем. и мех., 19, в. 5 (1955). ² В. И. Зубов, Прикл. матем. и мех., 17, в. 4 (1953). ³ А. М. Ляпунов, Полн. собр. соч., 2, Изд. АН СССР, 1956.

В. В. ИВАНОВ

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА МОМЕНТОВ И «СМЕШАННОГО» МЕТОДА ПРИБЛИЖЕННОМУ РЕШЕНИЮ СИНГУЛЯРНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 29 XII 1955)

Ниже дается обоснование двух методов, указанных в заголовке. Подробно исследуется лишь так называемое «характеристическое» уравнение. Переход к случаю общего сингулярного уравнения может быть сделан без особого труда по схеме, разработанной Л. В. Канторовичем⁽¹⁾.

Итак, пусть дано уравнение

$$G\varphi = A(t_0)\varphi(t_0) + \frac{B(t_0)}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{\varphi(t) dt}{t - t_0} = f(t_0), \quad t_0 \in \gamma, \quad (1)$$

где γ — единичная окружность с центром в начале координат; $A, B, f \in H$, т. е. непрерывны по Гельдеру на γ ; $A^2 - B^2 \neq 0$ на γ ; индекс $= \frac{1}{2\pi} [\arg \frac{A-B}{A+B}]_{\gamma} \geq 0$. Предположим еще, что $A + B \equiv 1$; это не ограничивает общности рассуждений.

1. Метод моментов

Уравнение (1) будем рассматривать как линейное уравнение в гильбертовом пространстве L_2 ⁽²⁾. Для каждой функции $\varphi \in L_2$ через φ^+ и φ^- обозначим функции, аналитические соответственно внутри и вне γ и связанные с φ формулами Племеля — Сохоцкого^(2, 3). При взятых предположениях существует^(2, 3) единственное решение уравнения (1) φ_* , которого φ_-^* имеет наивысший порядок нуля на бесконечности по сравнению с другими решениями. Приближенное значение φ_* будем

искать в виде $\varphi_*^{(1)} = \sum_0^n \alpha_k t^k - \sum_{-n}^{-1} \alpha_k t^{k-n}$. Потребовав, чтобы скалярные

произведения $(G\varphi_*^{(1)}, t^k)$ и (f, t^k) совпадали для всех $k, -n \leq k \leq n$, приходим к алгебраической системе уравнений относительно неизвестных $\{\alpha_k\}$:

$$\overline{G\alpha} = \int_{\gamma} \left\{ \sum_0^n \alpha_k t^k - [A(t) - B(t)] t^{-n} \sum_{-n}^{-1} \alpha_k t^k \right\} \bar{t}^{j+1} dt = \int_{\gamma} f(t) \bar{t}^{j+1} dt, \quad (2)$$

$$j = 0, \pm 1, \dots, \pm n.$$

Систему (2) удобно рассматривать как линейное уравнение в пространстве \bar{L}_2 , элементами которого являются совокупности $2n+1$ чисел $\{\alpha_{-n}, \dots, \alpha_n\}$ с нормой $\|\bar{\alpha}\|_{\bar{L}_2} = \|\alpha_{-n} t^{-n} + \dots + \alpha_n t^n\|_{L_2}$.

Лемма 1. Пусть $Q_n = 1 + q_1 t^{-1} + \dots + q_n t^{-n}$ имеет нули внутри γ , а $P_n = p_0 + p_1 t + \dots + p_n t^n$ не имеет с Q_n общих нулей. В таком случае система

$$\overline{G_1} \overline{\alpha} = \int_{\gamma} \left(\sum_0^n \alpha_k t^k - \frac{P_n}{Q_n} \sum_{-n}^{-1} \alpha_k t^k \right) \overline{t}^{j+1} dt = \int_{\gamma} f(t) \overline{t}^{j+1} dt, \quad (3)$$

$$j = 0, \pm 1, \dots, \pm n,$$

однозначно разрешима при любом n .

Доказательство. Построим многочлен $R_n = r_{-n} t^{-n} + \dots + r_n t^n$ по условию $(R_n/Q_n, t^k) = (f, t^k)$, $-n \leq k \leq n$. Легко видеть, что такое построение возможно и осуществляется единственным образом. Используя теорему о разложении рациональной дроби на сумму простых дробей, найдем такие $\{\alpha_k\}$, чтобы выполнялось тождество $Q_n(\alpha_0 + \alpha_1 t + \dots + \alpha_n t^n) - P_n(\alpha_{-1} t^{-1} + \dots + \alpha_{-n} t^{-n}) \equiv R_n$. Дальнейшее очевидно.

Лемма 2. Начиная с некоторого $n \geq C_1$, система (2) имеет единственное решение, причем

$$\|\varphi_* - \varphi_*^{(1)}\|_{L_2} \leq C_2 \|\varphi_* - T_n^{(1)}\|_{L_2}, \quad (4)$$

где $T_n^{(1)} = \tau_{-n}^{(1)} t^{-n} + \dots + \tau_n^{(1)} t^n$ — многочлен наилучшего приближения φ в метрике L_2 , а константы C_1 и C_2 (как и последующие константы C_3, C_4, \dots) не зависят от n и могут быть легко подсчитаны.

Доказательство. Пусть $\chi = \ln[(A-B)t^{-x}]$. Тогда $(A-B)t^{-x} = \frac{\exp(\chi^+)}{\exp(\chi^-)}$. Аппроксимируя $\exp(\chi^+)$ и $\exp(\chi^-)$ наилучшим образом соответственно многочленами P_n и Q_n , найдем такое n , чтобы нули P_n были вне γ , а нули Q_n — внутри γ . К P_n и Q_n применим предыдущую лемму. Тогда из теоремы Банаха (4) будет вытекать, что $\overline{G_1}$ имеет обратный оператор $\overline{G_1}^{-1}$, норма которого ограничена постоянной, не зависящей от n . Далее, рассматривая разность операторов $\overline{G} - \overline{G_1}$, легко заключить, что и оператор \overline{G} , начиная с некоторого $n \geq C_1$, имеет обратный оператор \overline{G}^{-1} , норма которого остается ограниченной с ростом n . После этого доказательство леммы завершаем хорошо известным приемом.

В случае общего сингулярного уравнения

$$K\varphi = G\varphi + \lambda \int_{\gamma} T(t, t_0) \varphi(t) dt = f(t_0), \quad t_0 \in \gamma, \quad (5)$$

где λ — комплексный параметр, T удовлетворяет условию Гельдера по обоим переменным, можно, опираясь на лемму 2 и теорему Л. В. Канторовича (1) о приближенном решении линейных уравнений типа $Gx + \lambda Tx = y$ (в которых G имеет обратный, а T — вполне непрерывный оператор), доказать следующий результат.

Теорема 1. Если в ранее принятых обозначениях уравнение (5) имеет единственное решение φ_* , то система

$$(K\varphi_*^{(1)}, t^j) = (f, t^j), \quad j = 0, \pm 1, \dots, \pm n, \quad (6)$$

* Практически оценку для $\|\overline{G_1}^{-1}\|$ удобно находить, используя решение задачи Римана $Q_n \psi^+ - P_n \psi^- = R_n$, для которого известны точные формулы в сингулярных квадратурах (2, 3).

имеет единственное решение для всех $n \geq C_3$, причем

$$\|\varphi_* - \varphi_*^{(1)}\|_{L_2} \leq C_4 \|\varphi_* - T_n^{(1)}\|_{L_2}. \quad (7)$$

В силу зависимости гладкости решения φ_* от гладкости ядра и коэффициентов уравнения (5) из неравенства (7) нетрудно вывести ряд следствий о скорости сходимости и получить эффективные оценки погрешности (5, 6).

2. Смешанный метод

На множестве функций $\varphi \in H$ введем норму по правилу $\|\varphi\| = \max_{t \in \gamma} |\varphi^+| + \max_{t \in \gamma} |\varphi^-|$. Замыкание H в смысле введенной метрики обозначим через W^* . Уравнение (1) будем рассматривать как линейное уравнение в пространстве W . Приближенное значение φ_* будем искать в виде $\varphi_*^{(2)} = \sum_0^n \alpha_k t^k - \sum_{-n}^{-1} \alpha_k t^{k-x}$. Потребовав, чтобы $G\varphi_*^{(2)}$ равнялась f в $2n+1$ точках $\{t_j\}$, делящих γ на $2n+1$ равных частей, придем к алгебраической системе:

$$\begin{aligned} \bar{G}\bar{\alpha} &= \sum_0^n \alpha_k t_j^k - [A(t_j) - B(t_j)] t_j^{-x-1} \sum_{-n}^{-1} \alpha_k t_j^k = f(t_j) \equiv f_j, \\ j &= 1, 2, \dots, 2n+1. \end{aligned} \quad (8)$$

Введем еще операторы ψ, ψ^{-1} , которые осуществляют взаимно-однозначное соответствие между элементами $\bar{\alpha} \{\alpha_{-n}, \dots, \alpha_n\}$ и $\bar{a} \{a_1, \dots, a_{2n+1}\}$ по закону $a_j = \alpha_{-n} t_j^{-n} + \dots + \alpha_n t_j^n$, $j = 1, 2, \dots, 2n+1$. Уравнение $N\bar{a} \equiv \bar{G}\psi^{-1}\bar{a} = \bar{f}$ будем рассматривать как линейное уравнение в пространстве \bar{W} , элементами которого являются совокупности $2n+1$ чисел нормой $\|\bar{a}\|_{\bar{W}} = \|\alpha_{-n} t^{-n} + \dots + \alpha_n t^n\|_W$, где $\bar{\alpha} = \psi^{-1}\bar{a}$.

Лемма 3. *Справедливо неравенство*

$$\|\alpha_{-n} t^{-n} + \dots + \alpha_n t^n\|_W \leq C_5 \ln n \max_{1 \leq j \leq 2n+1} |\alpha_{-n} t_j^{-n} + \dots + \alpha_n t_j^n|.$$

Доказательство почти полностью совпадает с доказательством известного факта (7), что $|\alpha_{-n} t^{-n} + \dots + \alpha_n t^n| \leq C_6 \ln n \max_{1 \leq j \leq 2n+1} |\alpha_{-n} t_j^{-n} + \dots + \alpha_n t_j^n|$.

Лемма 4 (8). *Если $\varphi(t)$ удовлетворяет на γ условию Гельдера с показателем μ и T_n — многочлен n -й степени (по положительным и отрицательным степеням t), для которого $|\varphi - T_n| < C_7/n^\mu$, $t \in \gamma$, то T_n удовлетворяет условию Гельдера с тем же показателем и с постоянной, ограниченной с ростом n .*

Лемма 5. *Пусть многочлены P_n и Q_n (см. лемму 1) не имеют общих нулей и $Q_n \neq 0$ на γ . Тогда система*

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 \bar{\alpha} &= \alpha_0 + \alpha_1 t_j + \dots + \alpha_n t_j^n - (P_n/Q_n)_j (\alpha_{-1} t_j^{-1} + \dots + \alpha_{-n} t_j^{-n}) = f_j, \\ j &= 1, 2, \dots, 2n+1, \end{aligned} \quad (9)$$

имеет единственное решение.

* Легко показать, что W состоит из всех таких функций φ , у которых φ^+ и φ^- непрерывны.

Действительно, решением этой системы будут $\{\alpha_h\}$, которые удовлетворяют соотношению $Q_n(\alpha_0 + \alpha_1 t + \dots + \alpha_n t^n) - P_n(\alpha_{-1} t^{-1} + \dots + \alpha_{-n} t^{-n}) = R_n$, где многочлен R_n (см. лемму 1) построен по условию $R_n(t_j) = f_j Q_n(t_j)$, $j = 1, 2, \dots, 2n + 1$. Как следствие из этой леммы вытекает однозначная разрешимость уравнения $N_1 \bar{a} \equiv \bar{G}_1 \phi^{-1} \bar{a} = \bar{f}$.

Лемма 6. Система (8) имеет, начиная с некоторого $n \geq C_8$, единственное решение и, кроме того, $\|\varphi_*^{(2)}\|_W < C_9 \ln n \max_{1 \leq j \leq 2n+1} |f(t_j)|$.

Доказательство. Примем за P_n и Q_n многочлены, аппроксимирующие $\exp(\chi^+)$ и $\exp(\chi^-)$ (см. п. 1). Легко получим, что $\|N_1\|_W < C_{10} \ln n$. Используя леммы 3, 4 и точные формулы ⁽³⁾ для решения краевой задачи Римана $Q_n \phi^+ - P_n \phi^- = R_n$, найдем, что $\|N_1^{-1}\|_W < C_{11} \ln n$. Сравнивая оператор N с оператором N_1 в метрике W , путем элементарных выкладок придем к тому, что, начиная с некоторого n оператор N имеет обратный и что $\|N^{-1}\|_W < C_{12} \ln n$. Из этого факта вытекает непосредственно то, что требовалось доказать.

Опираясь на этот результат, можно доказать следующую теорему

Теорема 2. Если в прежних обозначениях уравнение (5) имеет единственное решение φ_* , то система

$$[K\varphi_*^{(2)}](t_j) = f(t_j), \quad j = 1, 2, \dots, 2n + 1, \quad (10)$$

начиная с некоторого $n \geq C_{13}$, также имеет единственное решение и причем

$$\|\varphi_* - \varphi_*^{(2)}\|_W < C_{14} \ln n \max_{t \in \Gamma} |\varphi_* - T_n^{(2)}|, \quad (11)$$

где $T_n^{(2)} = \tau_{-n}^{(2)} t^{-n} + \dots + \tau_n^{(2)} t^n$ — многочлен наилучшего приближения φ_* в C .

Исследование уравнения (5) на устойчивость в пространстве W показывает: если новые элементы уравнения (5) A, B, f и T , оставаясь в H , отличаются от исходных в метрике C на ε и имеют постоянные Гельдеревы ограниченные с изменением ε , и исходное уравнение имеет единственное решение, то при достаточно малом ε новое уравнение будет также иметь единственное решение и погрешность решения в метрике W будет порядка $\varepsilon \ln(1/\varepsilon)$.

Заметим, что если исходное сингулярное интегральное уравнение задано на конечной совокупности простых гладких дуг с непрерывной кривизной, то путем замены переменных можно свести дело к случаю, когда уравнение задано на совокупности дуг, расположенных на Γ . Применяя соображения, изложенные в ⁽⁹⁾, можно метод моментов «смешанный» метод с некоторыми видоизменениями приспособить и к этому более общему уравнению.

В заключение пользуюсь случаем, чтобы выразить признательность И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, **3**, 6(29) (1948). ² С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, **3**, 3(25) (1948). ³ Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946. ⁴ Л. А. Люстерник, В. И. Соболев, Элементы функционального анализа, М.—Л., 1951. ⁵ Л. В. Канторович, В. И. Крилов, Приближенные методы высшего анализа, М.—Л., 1952. ⁶ В. В. Иванов, ДАН, **110**, № 1 (1956). ⁷ И. П. Натансон, Конструктивная теория функций, М.—Л., 1948. ⁸ С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., **15**, № 3 (1951). ⁹ В. В. Иванов, ДАН, **111**, № 5 (1956).

П. И. КОВАЛЬ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ РАЗНОСТНЫХ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 28 XII 1956)

Асимптотическое поведение решений линейных разностных уравнений с переменными коэффициентами исследовалось рядом авторов ⁽¹⁻³⁾. Устойчивости решений систем разностных уравнений посвящены работы ⁽⁴⁻⁶⁾. Исследованию асимптотического поведения решений дифференциальных и разностных уравнений посвящен также ряд разделов монографии И. М. Рапопорта ⁽⁷⁾, где автор ввел понятие l -диагональной системы разностных уравнений и L -диагональной системы дифференциальных уравнений и исследовал эти системы. Левинсон ⁽⁸⁾, И. М. Рапопорт ⁽⁷⁾ и Т. Г. Васьковская ⁽⁹⁾ для исследования асимптотического поведения решений системы дифференциальных уравнений приводили ее к L -диагональному виду. Аналогичный прием был применен И. М. Рапопортом ⁽⁷⁾ в теории разностных уравнений.

Ниже мы излагаем метод приведения системы линейных разностных (дифференциальных) уравнений к l -диагональному (L -диагональному) виду, позволяющий охватить более широкий класс уравнений, нежели в цитированных выше исследованиях. Мы детально рассматриваем применение этого метода к исследованию асимптотического поведения решений линейных разностных и дифференциальных уравнений второго порядка.

1°. Будем рассматривать систему линейных разностных уравнений

$$x(s+1) = A(s)x(s) \quad (s = s_0, s_0 + 1, \dots), \quad (1)$$

матрица которой $A(s)$, начиная с достаточно большого значения s , неособенная и не имеет кратных собственных чисел. Осуществим в этой системе (1) линейную подстановку

$$x(s) = B_0(s)[E + B_1(s) + B_2(s) + \dots + B_m(s)]y(s) \quad (2)$$

и постараемся выбрать матрицы $B_0, B_1, B_2, \dots, B_m$ так, чтобы преобразованная система была l -диагональной:

$$y(s+1) = W(s)[E + C(s)]y(s), \quad (3)$$

где $W(s)$ — диагональная матрица; $C(s) = \|c_{ij}(s)\|_1^n \in l$, т. е. $\sum_s |c_{ij}(s)| < \infty$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$). По аналогии с приемом, примененным Т. Г. Васьковской ⁽⁹⁾, определим матрицы $B_0, B_1, B_2, \dots, B_m$ матричными уравнениями

$$AB_0 = B_0W_0, \quad W_0B_1 = B_1W_0 + GW_0 + W_1,$$

$$W_0B_{p+1} = B_{p+1}W_0 + GW_0B_p + \Delta B_pW_0 + B_{p-1}(W_1 + W_2 + \dots + W_{p-1}) + \\ + [B_1(s+1) + B_2(s+1) + \dots + B_p(s+1)]W_p + W_{p+1} \quad (4)$$

$$(p = 1, 2, \dots, m-1),$$

$$\text{где } G(s) = E - B_0^{-1}(s+1)B_0(s), \quad \Delta B_p = B_p(s+1) - B_p(s); \quad W_0(s),$$

$W_1(s), \dots, W_m(s)$ — диагональные матрицы, определяемые из условий разрешимости этих матричных уравнений. Диагональные элементы матриц B_1, B_2, \dots, B_m остаются произвольными, будем считать их всегда равными нулю.

Введем обозначения: $W^* = W_1 + W_2 + \dots + W_m$, $W = W_0 + W^*$, $B = B_1 + B_2 + \dots + B_m$ и $H(s) = W^{-1}(s) B(s+1) W(s)$.

Теорема 1. Если матрица $A(s)$, начиная с достаточно большого значения s , неособенная и не имеет кратных собственных чисел и если существует такое m , при котором матрицы $B_0, B_1, \dots, B_m, W_0, W_1, \dots, W_m$, определяемые уравнениями (4), удовлетворяют условиям

$$\lim_{s \rightarrow \infty} H(s) = 0, \quad W^{-1} G W_0 B_m \in l, \quad W^{-1} \Delta B_m W_0 \in l,$$

$W^{-1}(s) B_m(s+1) W^*(s) \in l$, $W^{-1}(s) [B(s+1) - B_m(s+1)] W_m(s) \in l$, то система (1) приводится к l -диагональному виду (3) подстановкой (2).

Ниже мы применяем эту теорему к исследованию асимптотического поведения решений линейного разностного уравнения второго порядка.

2°. Линейное разностное уравнение второго порядка

$$\Delta^2 z(s) = z(s+2) - 2z(s+1) + z(s) = a^2(s) z(s) \quad (5)$$

посредством подстановки $z = x_1$, $\Delta z = z(s+1) - z(s) = x_2$ сводится к системе

$$x(s+1) = A(s)x(s), \quad A(s) = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ a^2(s) & 1 \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Эта система не является l -диагональной. Покажем, что она во многих случаях посредством подстановки (2) может быть приведена к l -диагональному виду (3). В рассматриваемом случае можем положить

$$B_0(s) = \beta(s) \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ a(s) & a(s) \end{vmatrix}, \quad \beta(s) = \prod_{k=s_0}^{s-1} \{[a(k+1) + a(k)] : 2a(k+1)\}.$$

Теорема 2. Для того чтобы систему (6) можно было привести к l -диагональному виду (3) посредством подстановки $x(s) = B_0(s) y(s)$, необходимо и достаточно, чтобы $\Delta a(s) \in l$ и $a(\infty) \neq \{0, \pm 1\}$.

Условиям этой теоремы удовлетворяет, например, функция $a(s) = 2 + \frac{1}{s}$.

В теоремах 3 и 4 рассматриваются случаи $a(\infty) = \{0, \infty\}$.

Теорема 3. Если $\lim_{s \rightarrow \infty} a(s) = \infty$ и существует такое m , что:

1) начиная с достаточно большого s $\Delta^k a(s) \neq 0$ ($k = 0, 1, 2, \dots, m$), $\Delta^0 a = a$;

2) $\Delta^k a(s) = o[\Delta^{k-1} a(s)]$ ($k = 1, 2, \dots, m+1$);

3) $\left[\frac{\Delta^k a(s)}{a(s)} \right]^{\frac{m+1}{k}} \in l$ ($k = 1, 2, \dots, m+1$),

то подстановка (2) приводит систему (6) к l -диагональному виду (3).

Примеры. Функции $a(s) = s^n$, $\ln s$, $\sum_{\sigma=1}^{s-1} \frac{1}{\sigma}$ удовлетворяют условиям

(7) при $m = 1$. Функция $a(s) = \prod_{\sigma=1}^{s-1} \left(1 + \frac{1}{V\sigma}\right)$ не удовлетворяет усло-

виям (7) при $m = 1$, но удовлетворяет этим условиям при $m = 2$. Функция $a(s) = e^{s^\sigma} \left(\frac{n-1}{n} \leq \sigma < \frac{n}{n+1} \right)$ не удовлетворяет условиям (7) при $m = 1, 2, \dots, n-1$, но удовлетворяет им при $m = n$. Функция

$a(s) = \prod_{\sigma=1}^{s-1} (1 + t_\sigma)$, $t_s = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \dots, \frac{1}{n}, \frac{1}{n^2}, \dots$ не удовлетворяет условиям (7) ни при каком значении $m = 1, 2, \dots$.

Теорема 4. Если $\lim_{s \rightarrow \infty} a(s) = 0$ и существует такое m , что:

1) начиная с достаточно большого s $\Delta^k a(s) \neq 0$ ($k = 0, 1, 2, \dots, m$), $\Delta^0 a = a$;

2) $\Delta^k a(s) = o[a(s) \cdot \Delta^{k-1} a(s)]$ ($k = 1, 2, \dots, m+1$);

3) $\frac{1}{a^m(s)} \left[\frac{\Delta^k a(s)}{a(s)} \right]^{\frac{m+1}{k}} \in l$ ($k = 1, 2, \dots, m+1$),

то подстановка (2) приводит систему (6) к l -диагональному виду (3).

Примеры. Функции $a(s) = \frac{1}{\ln s}$, $\frac{1}{s^\sigma}$ ($0 < \sigma < 1$), $\frac{(\ln s)^\sigma}{s}$ ($\sigma > 1$) удовлетворяют условиям (8) при $m = 1$. Функция $a(s) = \frac{(\ln s)^\sigma}{s}$ ($\frac{1}{n} < \sigma \leq \frac{1}{n-1}$) не удовлетворяет условиям (8) при $m = 1, 2, \dots, n-1$,

но удовлетворяет им при $m = n$. Если функция $a = a(s)$ удовлетворяет условиям какой-либо из теорем 2—4, то система (6) может быть преобразована к l -диагональному виду, после чего для решений исходного разностного уравнения (5) можно построить асимптотические разложения на основании асимптотических формул, построенных И. М. Рапопортом (7) для решений l -диагональных систем разностных уравнений.

3°. Изложенные выше результаты переносятся на дифференциальные уравнения.

В системе линейных дифференциальных уравнений

$$x'(t) = A(t)x(t) \quad [\tau \leq t < \infty), \quad (9)$$

матрица которой, начиная с достаточно большого t , не имеет кратных собственных чисел, осуществим подстановку

$$x(t) = B_0(t)[E + B_1(t) + B_2(t) + \dots + B_m(t)]y(t) \quad (10)$$

и попытаемся выбрать матрицы $B_0, B_1, B_2, \dots, B_m$ таким образом, чтобы преобразованная система была L -диагональной

$$y'(t) = [W(t) + C(t)]y(t), \quad (11)$$

где $W(t)$ — диагональная матрица; $C(t) = \|c_{ij}(t)\|_1^n \in L[\tau, \infty)$, т. е.

$$\int_{\tau}^{\infty} |c_{ij}(t)| dt < \infty \quad (i, j = 1, 2, \dots, n).$$

Для определения матриц $B_0, B_1, B_2, \dots, B_m$ строим, по аналогии с разностными уравнениями, матричные уравнения

$$AB_0 = B_0W_0, \quad W_0B_1 = B_1W_0 + G + W_1,$$

$$W_0B_{p+1} = B_{p+1}W_0 + GB_p + B'_p + W_{p+1} + B_p(W_1 + W_2 + \dots + W_{p-1}) + (B_1 + B_2 + \dots + B_p)W_p \quad (p = 1, 2, \dots, m-1), \quad (12)$$

где $G = B_0^{-1}B'_0$; $W_0(t), W_1(t), \dots, W_m(t)$ — диагональные матрицы, определяемые из условий разрешимости этих уравнений. Диагональные элементы матриц B_1, B_2, \dots, B_m остаются произвольными, будем считать их тождественно равными нулю.

Теорема 5. Если матрица $A(t)$, начиная с достаточно большого значения $t = \tau$, не имеет кратных собственных чисел, и если существует такое m , при котором матрицы $B_0, B_1, \dots, B_m, W_0, W_1, \dots, W_m$ определяемые уравнениями (12), удовлетворяют условиям

$$\lim_{s \rightarrow \infty} (B_1 + B_2 + \dots + B_m) = 0, \quad GB_m \in L[\tau, \infty), \quad B_m \in L[\tau, \infty),$$

$B_m(W_1 + W_2 + \dots + W_{m-1}) \in L[\tau, \infty), \quad (B_1 + B_2 + \dots + B_m)W_m \in L[\tau, \infty)$ то система (9) приводится к L -диагональному виду (11) подстановкой (10).

Ниже мы применяем эту теорему к исследованию асимптотического поведения решений линейного дифференциального уравнения второго порядка

4°. Линейное дифференциальное уравнение второго порядка

$$z''(t) = a^2(t)z(t) \quad (\tau \leq t < \infty) \quad (13)$$

посредством подстановки $z = x_1, z' = x_2$ сводится к системе

$$x'(t) = A(t)x(t), \quad A(t) = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ a^2(t) & 0 \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Теорема 6. Для того чтобы систему (14) можно было привести к L -диагональному виду (11) посредством подстановки $x(t) = B_0(t)y(t)$ необходимо и достаточно, чтобы $a'(t) \in L[\tau, \infty)$ и $a(\infty) \neq 0$.

В теореме 7 рассматриваются случаи $a(\infty) = \{0, \infty\}$.

Теорема 7. Если $a(t) \in L[\tau, t_1]$ при любом конечном значении t ; и существует такое m , что:

1) начиная с достаточно большого t $a^{(k)}(t) \neq 0$ ($k = 0, 1, 2, \dots, m$) $a^{(0)} = a$;

2) $a^{(k)}(t) = o[a(t) \cdot a^{(k-1)}(t)]$ ($k = 1, 2, \dots, m+1$);

3) $\frac{1}{a^m(t)} \left[\frac{a^{(k)}(t)}{a(t)} \right]^{\frac{m+1}{k}} \in L[\tau, \infty)$ ($k = 1, 2, \dots, m+1$),

то подстановка (10) приводит систему (14) к L -диагональному виду (11).

Примеры. Функции $a(t) = e^t, \frac{1}{\ln t}$ удовлетворяют условиям (15) при $m = 1$. Функция $a(t) = \frac{(\ln t)^\sigma}{t} \left(\frac{1}{n} < \sigma \leq \frac{1}{n-1} \right)$ не удовлетворяет условиям (15) при $m = 1, 2, \dots, n-1$, но удовлетворяет этим условиям при $m = n$.

Если функция $a = a(t)$ удовлетворяет условиям теоремы 6 или 7, то система (14) может быть преобразована к L -диагональному виду, после чего для решений исходного дифференциального уравнения (13) также можно построить асимптотические разложения.

Киевский государственный педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступило
28 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Galbrun, C. R., 148, 905 (1909). ² J. Horn, J. f. reine u. angew. Math., 138, 159 (1910). ³ H. Späth, Acta Math., 51, 133 (1928). ⁴ O. Perron, J. f. reine u. angew. Math., 161, 41 (1929). ⁵ Ta Li, Acta Math., 63, 99 (1934). ⁶ П. И. Коваль, ДАН, 103, 549 (1955). ⁷ И. М. Рапопорт, О некоторых асимптотических методах в теории дифференциальных уравнений, Изд. АН УССР, 1954. ⁸ N. Levinson, Duke Math. J., 15, 111 (1948). ⁹ Т. Г. Васильевська, Наук. зап. Київ. педінст., 19, 71 (1956).

Академик А. Н. КОЛМОГОРОВ

О ПРЕДСТАВЛЕНИИ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ НЕСКОЛЬКИХ ПЕРЕМЕННЫХ В ВИДЕ СУПЕРПОЗИЦИЙ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ ОДНОГО ПЕРЕМЕННОГО И СЛОЖЕНИЯ

Целью заметки является краткое изложение доказательства следующей теоремы:

Теорема. При любом целом $n \geq 2$ существуют такие определенные на единичном отрезке $E^1 = [0; 1]$ непрерывные действительные функции $\psi^{pq}(x)$, что каждая определенная на n -мерном единичном кубе E^n непрерывная действительная функция $f(x_1, \dots, x_n)$ представима в виде

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{q=1}^{q=2n+1} \chi_q \left[\sum_{p=1}^n \psi^{pq}(x_p) \right], \quad (1)$$

где функции $\chi_q(y)$ действительны и непрерывны.

При $n = 3$, положив

$$\varphi_q(x_1, x_2) = \psi^{1q}(x_1) + \psi^{2q}(x_2), \quad h_q(y, x_3) = \chi_q[y + \psi^{3q}(x_3)],$$

получаем из (1)

$$f(x_1, x_2, x_3) = \sum_{q=1}^7 h_q[\varphi_q(x_1, x_2), x_3], \quad (2)$$

это является небольшим усилением результата В. И. Арнольда⁽²⁾, который показал, что любая непрерывная функция трех переменных представима в виде суммы девяти слагаемых того же вида, как слагаемые, входящие в формулу (2) в числе семи. Результаты моей заметки⁽¹⁾ не вытекают из сообщаемой сейчас новой теоремы в их точных формулировках, но принципиальное их содержание (в смысле возможности представления функций нескольких переменных суперпозициями функций меньшего числа переменных и их приближения суперпозициями фиксированного вида из многочленов от одного переменного и сложения) очевидно содержится в новой теореме. Метод доказательства новой теоремы элементарнее методов работ^(1,2), сводясь к прямым конструкциям и подсчетам. Исчезла, в частности, необходимость употребления деревьев из компонент линий уровня. Фактически, однако, конструкции, употребленные в этой заметке, были найдены путем анализа конструкций, употреблявшихся в^(1,2), и отбрасывания в них деталей, излишних для получения конечного результата.

§ 1. Построение функций ψ^{pq} . Индексы p, q, k, i всюду далее пробегают целые значения

$$1 \leq p \leq n, \quad 1 \leq q \leq 2n+1, \quad k = 1, 2, \dots, \quad 1 \leq i \leq m_k = (9n)^k + 1.$$

При суммировании и перемножении в этих пределах пределы не обобщаются.

Рассмотрим сегменты

$$A_{k,i}^q = \left[\frac{1}{(9n)^k} \left(i - 1 - \frac{q}{3n} \right), \frac{1}{(9n)^k} \left(i - \frac{1}{3n} - \frac{q}{3n} \right) \right].$$

Сегменты $A_{k,i}^q$ имеют длину $\frac{1}{(9n)^k} \left(1 - \frac{1}{3n} \right)$, а при фиксированных k и q получаются один из другого при переходе от i к $i' = i + 1$ с помощью сдвига вправо на расстояние $\frac{1}{(9n)^k}$, т. е. расположены не только без перекрытий, но с промежутками длины $\frac{1}{3n(9n)^k}$, с точностью же до наличия этих промежутков покрывают весь единичный отрезок E^1 . В соответствии с этим кубики

$$S_{k,i_1 \dots i_n}^q = \prod_p A_{k,i_p}^q$$

с ребрами длины $\frac{1}{(9n)^k}$ при фиксированных k и q покрывают единичный куб E^n с точностью до разделяющих их щелей ширины $\frac{1}{3n(9n)^k}$. Легко проверяется следующая лемма.

Лемма 1. Система всех кубиков $S_{k,i_1 \dots i_n}^q$ с постоянным k и переменными q и i_1, \dots, i_n покрывает единичный куб E^n так, что каждая точка из E^n оказывается покрытой не менее $n + 1$ раз.

При помощи индукции по k может быть доказана следующая лемма:

Лемма 2. Можно подобрать константы $\lambda_{k,i}^{pq}$ и ε_k так, что будут выполнены условия:

$$1) \lambda_{k,i}^{pq} < \lambda_{k,i+1}^{pq} \leq \lambda_{k,i}^{pq} + \frac{1}{2^k};$$

2) $\lambda_{k,i}^{pq} \leq \lambda_{k+1,i'}^{pq} \leq \lambda_{k,i}^{pq} + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+1}$, если сегменты $A_{k,i}^q$ и $A_{k+1,i'}^q$ пересекаются;

3) сегменты $\Delta_{k,i_1 \dots i_n}^q = \left[\sum_p \lambda_{k,i_p}^{pq}; \sum_p \lambda_{k,i_p}^{pq} + n\varepsilon_k \right]$ при фиксированных k и q попарно не пересекаются.

Легко заметить, что из 1) и 3) вытекает

$$4) \varepsilon_n \leq \frac{1}{2^n}.$$

На основе указанных ранее свойств сегментов $A_{k,i}^q$ и свойств 1), 2) и

4) констант $\lambda_{k,i}^{pq}$ и ε_k без большого труда доказывается следующая лемма

Лемма 3. При фиксированных p и q требования

$$5) \lambda_{k,i}^{pq} \leq \psi^{pq}(x) \leq \lambda_{k,i}^{pq} + \varepsilon_k \text{ при } x \in A_{k,i}^q$$

однозначно определяют на E^1 непрерывную функцию ψ^{pq} .

Замечание. Легко видеть, что по построению функции ψ^{pq} оказываются монотонно возрастающими. Это их свойство могло бы быть включено в формулировку нашей теоремы.

Из 5) и 3) вытекает

$$6) \sum_p \psi^{pq}(x_p) \in \Delta_{k,i_1 \dots i_n}^q \text{ при } (x_1, \dots, x_n) \in S_{k,i_1 \dots i_n}^q.$$

§ 2. Построение функций χ^q . Установив существование функций ψ^{pq} и констант $\lambda_{k,i}^{pq}$ и ε_k , обладающих свойствами 1)–6), переходим к доказательству основной теоремы. Искомые функции $\chi^q(y)$ будут построены в виде

$$\chi^q = \lim_{r \rightarrow \infty} \chi_r^q,$$

где $\chi_0^r \equiv 0$, а χ_r^q для $r > 0$ будут определены с помощью индукции по k одновременно с натуральными k_r .

Мы будем при этом употреблять обозначения

$$f_r(x_1, \dots, x_n) = \sum_q \chi_r^q \left[\sum_p \psi^{pq}(x_p) \right], \quad (3)$$

$$M_r = \sup_{E^n} |f - f_r|. \quad (4)$$

Очевидно, что

$$f_0 \equiv 0, \quad M_0 = \sup_{E^n} |f|.$$

Допустим, что непрерывные функции χ_{r-1}^q и номер k_{r-1} уже определены. Тем самым определена на E^n и непрерывная функция f_{r-1} . Так как диаметры кубиков $S_{k, i_1 \dots i_n}^q$ при $k \rightarrow \infty$ стремятся к нулю, то можно выбрать k_r столь большим, чтобы колебание разности $f - f_{r-1}$ на любом $S_{k_r, i_1 \dots i_n}^q$ не превосходило $\frac{1}{2n+2} M_{r-1}$.

Пусть $\xi_{k,i}^q$ — произвольные точки из соответствующих сегментов $A_{k,i}^q$. На сегменте $\Delta_{k, i_1 \dots i_n}^q$ положим

$$\chi_r^q(y) = \chi_{r-1}^q(y) + \frac{1}{n+1} [f(\xi_{k,i_1}^q, \dots, \xi_{k,i_n}^q) - f_{r-1}(\xi_{k,i_1}^q, \dots, \xi_{k,i_n}^q)]. \quad (5)$$

Очевидно, что фиксированные таким образом значения функции χ_r^q подчинены неравенству

$$|\chi_r^q(y) - \chi_{r-1}^q(y)| \leq \frac{1}{n+1} M_{r-1}. \quad (6)$$

Вне сегментов $\Delta_{k, i_1 \dots i_n}^q$ доопределим функцию χ_r^q произвольно, но с соблюдением этого же неравенства (6) и непрерывности.

Оценим теперь $f - f_r$ в произвольной точке (x_1, \dots, x_n) из E^n . Очевидно, что

$$\begin{aligned} f(x_1, \dots, x_n) - f_r(x_1, \dots, x_n) &= f(x_1, \dots, x_n) - f_{r-1}(x_1, \dots, x_n) - \\ &- \sum_q \left\{ \chi_r^q \left[\sum_p \psi^{pq}(x_p) \right] - \chi_{r-1}^q \left[\sum_p \psi^{pq}(x_p) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Сумму \sum_q в (7) представим в виде $\sum' + \sum''$, где сумма \sum' распространена на некоторые $n+1$ значений q , для которых точка (x_1, \dots, x_n) входит в какой-либо из кубиков $S_{k, i_1 \dots i_n}^q$ (такие существуют по лемме 1), а сумма \sum'' распространена на остающиеся n значения q .

Для каждого слагаемого из \sum' получаем в силу (5)

$$\begin{aligned} &\chi_r^q \left[\sum_p \psi^{pq}(x_p) \right] - \chi_{r-1}^q \left[\sum_p \psi^{pq}(x_p) \right] = \\ &= \frac{1}{n+1} [f(\xi_{k,i_1}^q, \dots, \xi_{k,i_n}^q) - f_{r-1}(\xi_{k,i_1}^q, \dots, \xi_{k,i_n}^q)] = \\ &= \frac{1}{n+1} [f(x_1, \dots, x_n) - f_{r-1}(x_1, \dots, x_n)] + \frac{\omega^q}{n+1}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$|\omega^q| \leq \frac{1}{2n+2} M_{r-1}. \quad (9)$$

Слагаемые из \sum'' оцениваются при помощи (6). Из (5) вместе с (8) и (6) получаем

$$\begin{aligned} |f - f_r| &= \left| \frac{1}{n+1} \sum' \omega^q + \sum'' (\chi_r^q - \chi_{r-1}^q) \right| \leq \\ &\leq \frac{1}{2n+2} M_{r-1} + \frac{n}{n+1} M_{r-1} = \frac{2n+1}{2n+2} M_{r-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Так как неравенство (10) справедливо в любой точке $(x_1, \dots, x_n) \in E^n$ то

$$\begin{aligned} M_r &\leq \frac{2n+1}{2n+2} M_{r-1}, \\ M_r &\leq \left(\frac{2n+1}{2n+2} \right)^r M_0. \end{aligned} \quad (11)$$

Из (6) и (11) вытекает, что разности $\chi_r^q - \chi_{r-1}^q$ не превосходят по абсолютной величине соответствующих членов абсолютно сходящегося ряда

$$\sum_r \frac{1}{n+1} M_{r-1}.$$

Поэтому функции χ_r^q при $r \rightarrow \infty$ равномерно сходятся к непрерывным предельным функциям χ^q .

Из соотношений (3) и (4) и оценки (11) предельным переходом при $r \rightarrow \infty$ получаем равенство (1), чем и заканчивается доказательство теоремы.

Поступило
20 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 108, № 2 (1956). ² В. И. Арнольд, ДАН, 114, № 4 (1957).

В. П. МАСЛОВ

ВЫРОЖДЕНИЕ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ДИСКРЕТНОГО СПЕКТРА К НЕПРЕРЫВНОМУ И ПЕРЕХОД ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ В КЛАССИЧЕСКУЮ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 31 X 1956)

Пусть $\{e_i^k\}$ — система ($k = 1, 2, \dots$) ортонормированных базисов в некотором гильбертовом пространстве H ; $\{n_k\}$ — некоторая зависящая от k последовательность целых чисел, $\lim_{k \rightarrow \infty} n_k = \infty$. В дальнейшем в $\{n_k\}$ индекс k будем опускать.

Определение 1. Элементом пространства $M_n^0[e_i^k]$ называется последовательность $\{x_k\}$, где

$$x_k = \sum_{i=-n}^{\infty} a_i e_{i+n}^k \in H, \quad \sum_{i=-\infty}^{\infty} a_i^2 < \infty. \quad (1)$$

Определение 2. Элементом пространства $M_n[e_i^k]$ называется класс эквивалентных последовательностей из H вида

$$\sum_{i=-n}^{\infty} a_i e_{i+n}^k + \sum_{i=1}^{\infty} o_{ik} e_i^k,$$

где o_{ik} удовлетворяет условию

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{\infty} o_{ik}^2 = 0. \quad (2)$$

За элементы, эквивалентные нулю, принимаются последовательности вида $\sum_{i=1}^{\infty} o_{ik} e_i^k$ с условием (2).

Определим в $M_n[e_i^k]$ скалярное произведение как

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (x_k, \bar{x}_k), \quad x_k, \bar{x}_k \in M_n[e_i^k]. \quad (3)$$

Если $x_k = \sum_{i=-n}^{\infty} [a_i + o_{ik}] e_{i+n}^k$, $\bar{x}_k = \sum_{i=-n}^{\infty} (\bar{a}_i + \bar{o}_{ik}) e_{i+n}^k$, то, в силу (2),

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (x_k, \bar{x}_k) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} a_i \bar{a}_i.$$

Пространство $M_n[e_i^k]$ является сепарабельным гильбертовым пространством, поскольку элементам из $M_n[e_i^k]$ ставится во взаимно-однозначное соответствие последовательность $\{a_i\}$, $i = 1, -1, \dots$, из $l_2 \oplus l_2$. Счетную базу в этом последнем пространстве составляют элементы $\{\delta_i^k\}$, $i = 1, -1, \dots$; $\delta_i^j = 1$ при $i = j$; $\delta_i^j = 0$ при $i \neq j$. Отсюда вытекает, что счетную базу в пространстве $M_n[e_i^k]$ составляют элементы $\{e_{n+i}^k\}$, $i = 1, -1, \dots$

Если $(n - n') \rightarrow \infty$ при $k \rightarrow \infty$, то пространства $M_n[e_i^k]$ и $M_{n'}[e_i^k]$ будут ортогональны в смысле скалярного произведения

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (x_k, \bar{x}_k), \quad x_k \in M_n[e_i^k], \quad \bar{x}_k \in M_{n'}[e_i^k], \quad (\text{За})$$

поскольку скалярное произведение (в H) $(e_{n+i}^k, e_{n'+j}^k)$ будет равно нулю для любых i и j при достаточно большом k .

$$\text{Лемма. Пусть } x_k = \sum_{i=0}^{\infty} a_{ki} e_i^k \in H, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} (x_k, x_k) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \lim_{k \rightarrow \infty} a_{k, n+i}^2 < \infty$$

Тогда $\{x_k\} \in M_n[e_i^k]$.

Пусть задана последовательность операторов $\{A_k\}$, действующих в H . Мы будем говорить, что $x_k \in M_n[e_i^k]$ принадлежит области определения оператора $\{A_k\}$ в пространстве $M_n[e_i^k]$, если x_k при каждом k принадлежит области определения каждого оператора A_k в H , а последовательность $\{A_k x_k\}$ принадлежит $M_n[e_i^k]$. (Взяв соответствующий элемент в $M_n^0[e_i^k]$, мы определим действие оператора в $M_n^0[e_i^k]$, а тем самым и в $M_n[e_i^k]$.)

Пусть $\{A_k\}$ — последовательность самосопряженных положительно определенных операторов с дискретным спектром, с собственными функциями $\{x_i^k\}$ и собственными значениями $\{\lambda_i^k\}$, сходящаяся сильно ⁽¹⁾ к самосопряженному оператору A с непрерывным спектром. Пусть λ — точка спектра оператора A ; n определяет номер ближайшего сверху к λ собственного значения оператора A_k . Обозначим через $M_\lambda\{A_k\}$ пространство $M_n[x_i^k]$.*

Теорема 1. Замыкание оператора $\{A_k\}$ в $M_\lambda\{A_k\}$ есть оператор умножения на число λ .

Доказательство. На множестве $\{x_{n+i}^k\}$, $i = 1, -1, \dots$, оператор $\{A_k\}$ эквивалентен оператору умножения на λ , поскольку $A_k x_{n+1}^k = \lambda_{n+1}^k x_{n+1}^k = (\lambda + o_{1k}) x_{n+1}^k$, где $o_{1k} = (\lambda_{n+1}^k - \lambda) + (\lambda_{n+1}^k - \lambda_n^k) \xrightarrow{k \rightarrow \infty} 0$. Множество элементов $\{x_{n+i}^k\}$, $i = 1, -1, \dots, -r, r, \dots$, составляет счетную базу в $M_\lambda\{A_k\}$, следовательно, замыкание оператора $\{A_k\}$ в $M_\lambda\{A_k\}$ есть оператор умножения на λ , что и требовалось доказать.

В дальнейшем мы будем рассматривать операторы A_k , собственные значения которых удовлетворяют условию

$$(\lambda_{n+i}^k - \lambda)(\lambda_{n+s}^k - \lambda)^{-1} s^{1/k+\delta} \rightarrow 0 \quad (4)$$

при $s \rightarrow \infty$ равномерно по k при $k \rightarrow \infty$ для некоторого $\delta > 0$ и любого целого i .

Теорема 2. Пусть $\{x_k\}$ — последовательность элементов из H , принадлежащих области определения операторов A_k и нормированных к единице $\|x_k\| = 1$.

Предположим, что последовательность $\{\|(A_k - \lambda)x_k\| \times (\lambda_{n+l}^k - \lambda)^{-1}\}$ равномерно ограничена при $k \rightarrow \infty$ для какого-нибудь целого l . Тогда найдется подпоследовательность $\{m\}$ последовательности $\{k\}$ такая, что $\{x_m\} \in M_\lambda\{A_m\}$.

* Пространства $M_{\lambda_1}\{A_k\}$ и $M_{\lambda_2}\{A_k\}$ при $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ортогональны в смысле определения скалярного произведения (За). Поэтому можно образовать пространство $M\{A_k\}$, равное непрерывной прямой сумме пространств $M_\lambda\{A_k\}$ по мере λ :

$$M\{A_k\} = \int_0^\infty \oplus M_\lambda\{A_k\} d\lambda \quad (2).$$

Доказательство. Пусть $x_k = \sum_{i=0}^{\infty} a_{ki} x_i^k$. Рассмотрим последовательность $\{a_{kn}\}$. Она ограничена. Выберем сходящуюся подпоследовательность $\{a_{k'n}\}$. Рассмотрим последовательность $\{a_{k',n+1}\}$ и выберем из нее сходящуюся подпоследовательность $\{a_{k'',n+1}\}$; затем рассмотрим последовательность $\{a_{k'',n-1}\}$, выберем сходящуюся подпоследовательность $\{a_{k''',n-1}\}$ и т. д. Получим набор подпоследовательностей $\{k'\}, \{k''\}, \{k'''\}, \dots$. Выберем отсюда диагональную последовательность: из $\{k'\}$ возьмем 1-й член, из $\{k''\}$ 2-й и т. д. Получим подпоследовательность $\{m\}$ такую, что предел $\{a_{m,n+i}\}$ при $m \rightarrow \infty$ существует для любого i , $-\infty < i < \infty$; обозначим $\lim_{m \rightarrow \infty} a_{m,n+i} = a_i$. Оценим коэффициент $a_{m,n+i}$. Для достаточно больших i получим в силу (4):

$$a_{m,n+i} = (x_{n+i}^m, x_m) = (\lambda_{n+i}^m - \lambda)^{-1} [(A_m - \lambda) x_{n+i}^m, x_m] \leq \\ \leq (\lambda_{n+i}^m - \lambda)^{-1} \|(A_m - \lambda) x_m\| < \text{const} \cdot (\lambda_{n+1}^m - \lambda)^{-1} (\lambda_{n+i}^m - \lambda) \leq i^{1/\alpha - \delta}.$$

Следовательно, для любого $\varepsilon > 0$ можно выбрать N такое, что для всех m , больших некоторого M :

$$\sum_{i=-N}^{-N} a_{m,n+i}^2 + \sum_{i=N}^{\infty} a_{m,n+i}^2 < \varepsilon; \quad \sum_{i=-\infty}^{-N} a_i^2 + \sum_{i=N}^{\infty} a_i^2 < \varepsilon.$$

При $m > M_\varepsilon > M$ $\sum_{i=-N}^N a_{m,n+i}^2 - a_i^2 < \varepsilon$. Отсюда $\sum_{i=-n}^{\infty} a_{m,n+i}^2 -$

$\sum_{i=-\infty}^{\infty} a_i^2 < 2\varepsilon$. Условие леммы выполнено, следовательно, $\{x_m\} \in M_\lambda \{A_m\}$.

Теорема доказана.

Пусть $\{B_k\}$ — последовательность операторов, действующих в H ; $C_k = [A_k, B_k] = A_k B_k - B_k A_k$.

Теорема 3. Предположим, что выражения $\|C_k x_{n+i}^k\| (\lambda_{n+i}^k - \lambda)^{-1}$, $\|B_k x_{n+i}^k\|$ равномерно ограничены при $k \rightarrow \infty$ для всех i и некоторого l . Тогда найдется подпоследовательность операторов $\{B_m\}$, определенная в пространстве $M_\lambda \{A_m\}$ как оператор на всюду плотном множестве.

Доказательство. Поскольку имеет место $[A_k - \lambda] B_k x_{n+i}^k = C_k x_{n+i}^k + B_k A_k x_{n+i}^k - \lambda B_k x_{n+i}^k = \{C_k + (\lambda_{n+i}^k - \lambda) B_k\} x_{n+i}^k$, то либо $\|(A_k - \lambda) \times B_k x_{n+i}^k\| (\lambda_{n+i}^k - \lambda)^{-1}$, либо $\|(A_k - \lambda) B_k x_{n+i}^k\| (\lambda_{n+i}^k - \lambda)^{-1}$ должны быть равномерно ограничены при $k \rightarrow \infty$, следовательно, по теореме 2, $x_{n+i}^m \in M_\lambda \{A_m\}$, где $\{m\}$ — подпоследовательность $\{k\}$.

Из теорем 2 и 3 вытекает следующее утверждение:

Пусть $f \in L_2$ — ограниченная функция, причем коммутатор $A_k f - f A_k$ удовлетворяет условиям теоремы (4). Предположим, что пределы $\lim_{k \rightarrow \infty} (f x_{n+l}^k, x_{n+p}^k)$ существуют для любых p и l . Тогда существуют и пределы $\lim_{k \rightarrow \infty} (f^r x_{n+l}^k, x_{n+p}^k)$ для любых целых l, p и $r > 0$.

Положим A_k равным трехмерному оператору Гамильтона $H_k = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + u(x)$ ($u(x) \geq 0$) с системой собственных функций $\{\psi_i\}$; пусть зависит от k так, что $\hbar_k \rightarrow 0$ при $k \rightarrow \infty$ ⁽³⁾. Из асимптотики собственных значений ⁽⁴⁾ вытекает, что условие (3) будет выполнено. Коммутатор H с x равен $Hx - xH = -\frac{i\hbar}{\mu} p$. Последовательность $\{p\psi_{n+i}\}$ ограничена

при $h \rightarrow 0$. В самом деле, $p^2 \psi_{n+i} + 2\mu u(x) \psi_{n+i} - 2\mu \lambda_{n+i} \psi_{n+i}$; $(\psi_{n+i}, p^2 \psi_{n+i}) + 2\mu (\psi_{n+i}, u(x) \psi_{n+i}) = 2\mu \lambda_{n+i}$; откуда $(\psi_{n+i}, p^2 \psi_{n+i}) = \|\rho \psi_{n+i}\|^2 \leq 2\mu \lambda_{n+i} \rightarrow 2\mu \lambda$. Таким образом, условия теоремы 3 выполняются. Следовательно, из последовательности $\{h_k\}$ можно выбрать подпоследовательность $\{h_m\}$ так, что оператор умножения на x будет определен в $M_\lambda \{H_m\}$. В одномерном случае можно доказать, исходя из асимптотик, что оператор умножения на x определен в пространстве $M_\lambda \{H_h\}$. Из теоремы следует, что оператор Гамильтона переходит при $k \rightarrow \infty$ в оператор умножения на полную энергию λ , т. е. на соответствующую ему физическую величину. Оператор импульса $p = -i \frac{d}{dx}$ в одномерном случае переходит в оператор умножения на $\sqrt{2\mu [\lambda - u(x)]}$ ($u(x)$ — потенциальная энергия), т. е. на классический импульс.

В пределе получается следующая картина. В пространстве $M \{H_n\}$ определены операторы H , p и оператор умножения на x . Они коммутируют между собой и связаны соотношением $H = \frac{p^2}{2\mu} + u(x)$. Матричный элемент, соответствующий различным уровням энергии λ_1 и λ_2 , от любого из указанных операторов равен нулю. Среднее значение равно классическому среднему значению. Однако, в отличие от квантовой механики можно задать еще одну независимую переменную (x или p) и тем самым полностью определить систему.

В заключение автор приносит глубокую благодарность С. В. Фомину за ценные замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Маслов, ДАН, 109, № 2 (1956). ² М. А. Наймарк, С. В. Фомин Усп. матем. наук, 10, № 2 (1955). ³ В. П. Маслов, ДАН, 94, № 4 (1954); 111, № 3 (1956); 111, № 5 (1956). ⁴ D. R e y, Trans. Am. Math. Soc., 77, № 2 (1954).

ПОПРАВКА

В моей статье, напечатанной в ДАН, т. 111, № 3, 1956 г. (В. П. Маслов «Теория возмущений линейных операторных уравнений и проблема малого параметра в дифференциальных уравнениях»), теорему 5 следует читать:

Теорема 5. Решение эллиптического уравнения

$$\varepsilon \Delta u - c^2(x_1, \dots, x_p) u = F(x_1, \dots, x_p, \varepsilon); \quad F(x_1, \dots, x_p, \varepsilon) \in L_2$$

с нулевым краевым условием $u|_\Gamma = 0$ сходится в среднем к $u_0 = \frac{F(x_1, \dots, x_p, 0)}{c^2(x_1, \dots, x_p)}$

если квадрат функции u_0 интегрируем в области, ограниченной гиперконтуром Γ (Г предполагается достаточно гладким).

С. С. РЫШКОВ

ОБ ОДНОМ КЛАССЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ НЕКОТОРЫХ БЕСКОНЕЧНОМЕРНЫХ МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 28 XII 1956)

В этой заметке определяется Λ -класс отображений подмножеств гильбертова пространства H . Класс этот интересен, например, тем, что у n -полиэдров, гомеоморфных в этом классе, бесконечномерные группы гомологий ⁽¹⁾ изоморфны. При этом любое отображение $\varphi: M \rightarrow H$, имеющее вид $\lambda e + a$ (где λ — действительное число; a — непрерывное отображение множества $M \subset H$ в компакт; e — тождественное отображение), входит в класс Λ .

1. Определение класса $\Lambda_{\mathfrak{B}, \tilde{\mathfrak{B}}}$. Пусть $\mathfrak{B} = \{f_1, f_2, \dots, f_n, \dots\}$ $\tilde{\mathfrak{B}} = \{\tilde{f}_1, \tilde{f}_2, \dots, \tilde{f}_n, \dots\}$ — произвольные ортонормированные базисы гильбертова пространства H ; M — подмножество этого пространства. Скажем, что непрерывное отображение $\varphi: M \rightarrow H$ принадлежит классу $\Lambda_{\mathfrak{B}, \tilde{\mathfrak{B}}}$, если оно обладает следующими свойствами:

1) Для любой точки $x \in M$ и чисел $r > 0$ и $\varepsilon > 0$ найдутся такие числа $\lambda_2 = \lambda_2(x) \geq \lambda_1 = \lambda_1(x) > 0$ и $N = N(x, r, \varepsilon, \mathfrak{B}, \tilde{\mathfrak{B}})$, что при $n > N$ и $y \in M \cap O_r x$ выполнены неравенства

$$\lambda_1 \rho_n(x, y) - \varepsilon \leq \tilde{\rho}_n(\varphi(x),$$

$$\varphi(y)) \leq \lambda_2 \rho_n(x, y) + \varepsilon,$$

где $\rho_n(x, y)$ — расстояние между проекциями точек x и y на линейную оболочку ${}^n H$ всех векторов базиса \mathfrak{B} , за исключением n первых; $\tilde{\rho}_n(x, y)$ определяется аналогично только с заменой \mathfrak{B} на $\tilde{\mathfrak{B}}$.

2) Для любой точки $x \in M$ и чисел $r > 0$ и $\varepsilon > 0$ найдется такое число $N = N(x, r, \varepsilon, \mathfrak{B}, \tilde{\mathfrak{B}})$, что для любого $n > N$ и $y \in M \cap (H_+^n + x) \cap O_r x$, где $O_r x$ — открытый шар радиуса r с центром в точке x , выполнено неравенство

$$\rho(\varphi(y), \varphi(x) + \tilde{H}_+^n) \leq \varepsilon$$

через H_+^n обозначено полупространство, образованное векторами $f_1 + b_2 f_2 + \dots + b_n f_n$, где b_1, b_2, \dots, b_{n-1} произвольны, а $b_n > 0$; полупространство \tilde{H}_+^n определяется аналогично).

3) Прообраз ограниченного множества ограничен.

II. Определение класса Λ . Скажем, что непрерывное отображение $\varphi: M \rightarrow H$ принадлежит классу Λ , если оно удовлетворяет условиям 2) и 3), а также следующему условию:

1') Существуют такие два базиса $\mathfrak{B} = \{f_1, f_2, \dots, f_n, \dots\}$ и $\tilde{\mathfrak{B}} = \{\tilde{f}_1, \tilde{f}_2, \dots, \tilde{f}_n, \dots\}$, что для любых $x \in H$, $r > 0$ и $\varepsilon > 0$ можно

выбрать числа $\lambda_2 = \lambda_2(x)$, $\lambda_1 = \lambda_1(x)$ и $N = N(x, r, \varepsilon, \mathfrak{B}, \mathfrak{B})$, обладающие свойством: для плоскости R , натянутой на векторы

$$f_1, f_2, \dots, f_N, \sum_{i=N+1}^{\infty} a_1^i f_i, \dots, \sum_{i=N+1}^{\infty} a_k^i f_i,$$

где $\sum_{i=N+1}^{\infty} (a_i^i)^2 < \infty$, выполнено неравенство

$$\lambda_1 \rho(R+x, R+y) - \varepsilon \leq \rho(\tilde{R} + \varphi(x), \tilde{R} + \varphi(y)) < \lambda_2 \rho(R+x, R+y) + \varepsilon$$

здесь $y \in M \cap O_r x$; \tilde{R} — плоскость, натянутая на векторы

$$\tilde{f}_1, \tilde{f}_2, \dots, \tilde{f}_N, \sum_{i=N+1}^{\infty} a_1^i \tilde{f}_i, \dots, \sum_{i=N+1}^{\infty} a_k^i \tilde{f}_i.$$

Теорема. Если отображение $\varphi: M \rightarrow N$ принадлежит к классу Λ , то для каждого базиса \mathfrak{B} найдется такой базис $\tilde{\mathfrak{B}}$, что $\varphi \in \Lambda_{\tilde{\mathfrak{B}}, \tilde{\mathfrak{B}}}$.

II. Леммы, примеры.

А. Пусть $\varphi \in \Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{U}'}$ и $\psi \in \Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{U}''}$; тогда и $\varphi + \psi \in \Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{U}'}$.

Б. Пусть $\varphi \in \Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{U}'}$ и $\psi \in \Lambda_{\mathfrak{U}', \mathfrak{U}''}$; тогда $\psi\varphi \in \Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{U}''}$.

В. Если $\varphi \in \Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{B}}$ и базис \mathfrak{U} сравним с базисом \mathfrak{U}' , а базис \mathfrak{B} — с \mathfrak{B}' (т. е. $\mathfrak{U} \sim \mathfrak{U}'$ и $\mathfrak{B} \sim \mathfrak{B}'$), то $\varphi \in \Lambda_{\mathfrak{U}', \mathfrak{B}'}$.

В силу последнего утверждения мы можем вместо $\Lambda_{\mathfrak{U}, \mathfrak{B}}$ писать $\Lambda_{\alpha, \beta}$, где α и β — соответствующие смыслы ориентации.

Г. Любое отображение $\varphi: M \rightarrow N$, имеющее вид $\lambda e + a$ (где λ — действительное число; a — непрерывное отображение множества M в компакт; e — тождественное отображение), входит в класс $\Lambda_{\alpha, \alpha}$ для любого смысла ориентации α , а также в класс Λ .

Д. Пусть φ — некоторая непрерывная положительная функция действительного переменного; тогда отображение $\varphi: N \rightarrow N$, заданное формулой $\varphi(x) = x\varphi(\rho(0, x))$, принадлежит классу $\Lambda_{\alpha, \alpha}$ для любого смысла ориентации α , а также принадлежит классу Λ .

IV. Теоремы инвариантности. Пусть K — подкомплекс какой-нибудь триангуляции гильбертова пространства N . Замыкание P тел подкомплекса K мы будем называть N -полиэдром. Заметим, что, на основании теоремы инвариантности, сформулированной в (2), можно говорить о группах когомологий N -полиэдра P , а не определяющего его подкомплекса; мы будем обозначать группы гомологий N -полиэдра через ${}_n H(P)$.

Теорема 1. Пусть P_1 и P_2 — два N -полиэдра; $f: P_1 \rightarrow P_2$, $g: P_2 \rightarrow P_1$ — такие отображения, принадлежащие, соответственно, классам $\Lambda_{\alpha, \beta}$ и $\Lambda_{\beta, \alpha}$, что $fg = e$ и $gf = e$, где e — тождественные отображения. Тогда ${}_n H(P_1) \approx {}_n H(P_2)$ при любом n . Если, кроме того, $f \in \Lambda$ и $g \in \Lambda$, то построенный по этим отображениям изоморфизм ${}_n H(P_1) \approx {}_n H(P_2)$ от выбора классов $\Lambda_{\alpha, \beta}$ и $\Lambda_{\beta, \alpha}$ не зависит.

Теорема 2. Пусть F и F' (замкнутые) множества пространства N ; пусть существуют две системы открытых множеств O_i и O'_i , для которых имеют место включения

$$F \subset \dots \subset O_{\eta_i} F \subset O_i \subset O_{\eta_{i-1}} F \subset O_{i-1} \subset \dots \subset O_1 \subset N,$$

$$F' \subset \dots \subset O_{\xi_i} F' \subset O'_i \subset O_{\xi_{i-1}} F' \subset O'_{i-1} \subset \dots \subset O'_1 \subset N,$$

где ξ_i и η_i — числа, стремящиеся к нулю с возрастанием номера i .

рез $O_\delta M$ обозначена δ -окрестность множества M . Пусть также $O_1 \rightarrow H$ и $g: O'_1 \rightarrow H$ — отображения, принадлежащие, соответственно, классам $\Lambda_{\alpha,\beta}$ и $\Lambda_{\beta,\alpha}$ и обладающие тем свойством, что для каждой пары множеств F и F' , O_1 и O'_1 , O_2 и O'_2 и т. д. отображения f и g являются взаимно-обратными гомеоморфизмами.

Тогда ${}_n H_{\text{вн}}(F) \approx {}_n H_{\text{вн}}(F')$, причем по отображениям f и g строится вполне определенный изоморфизм этих групп. Если, кроме того, $f \in \Lambda$ и $g \in \Lambda$, то построенный изоморфизм от выбора классов $\Lambda_{\alpha,\beta}$ и $\Lambda_{\beta,\alpha}$ не зависит. (Определение ${}_n H_{\text{вн}}(F)$ см. в (2)).

Центральными в доказательстве этих утверждений являются следующие леммы.

Лемма 1. Пусть $\varphi: K \rightarrow H$ — такое отображение комплекса K в пространство H , что на прообразе некоторой окрестности $O_\rho u$ какой-нибудь точки $u \in H$ отображение φ принадлежит классу $\Lambda_{\alpha,\beta}$. Тогда для любой плоскости ${}^n R$ дефекта n , проходящей через точку u , существует такое вполне непрерывное отображение $\varphi^*: K \rightarrow H$, что:

- а) $\varphi^*(K \setminus \varphi^{-1}(O_\rho u)) = 0$;
- б) комплекс K отображается в плоскость, параллельную ${}^n R$;
- в) $\text{diam } \varphi^*(K) < 2\rho$;
- г) $u \notin (\varphi + \varphi^*)({}^{r+1}K)$, где через ${}^{r+1}K$ обозначен $(r+1)$ -дефектный осн. комплекс K .

Лемма 2. Пусть $\varphi: F \rightarrow H$ — отображение замкнутого подмножества $F \subset H$ в H . Если какая-нибудь точка $u \in H$ не принадлежит образу множества F , а $\varphi \in \Lambda_{\alpha,\beta}$, то существует такое ρ , что пересечение $\varphi(F) \cap O_\rho u$ пусто.

Пользуюсь случаем выразить свою благодарность моему руководителю И. С. Александрову.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Болтянский, ДАН, 105, № 6 (1955). ² С. С. Рышков, ДАН, 114, № 3 (1957).

М. П. ВОЛАРОВИЧ, Н. В. ЧУРАЕВ и Б. Я. МИНКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ В ТОРФЕ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 I 1957)

При разработке методики настоящей работы мы прежде всего должны были решить вопрос о выборе подходящей радиоактивной «метки» для воды, движение которой в образце торфа должно было изучаться. Это представлялось достаточно сложным, так как были известны неудачные попытки опытах с грунтами ⁽¹⁾. После ряда экспериментов выяснилось, что наиболее удачной является метка радиоактивной серой S^{35} (водный раствор $Na_2S^{35}O_4$).

Исследовалась фильтрация меченой воды через образцы торфа с ненарушенной структурой. Вырезанный из залежи образец торфа помещался в стеклянную трубку и пропитывался дистиллированной водой до постоянного веса. После этого в трубку над торфом наливалась меченая вода, уровень которой поддерживался постоянным. Удельная активность при менявшейся в опытах воды, меченой изотопом S^{35} , составляла 0,005–0,01 $\mu\text{Ci}/\text{мл}$. Фильтрат собирался в бюретку с краном и периодически сливался в пробирки, причем отмечалось время накопления фильтрата. Активность проб фильтрата измерялась торцовым счетчиком с помощью установки типа Б-2.

Результаты одного из опытов с фускум-торфом со степенью разложения $R=10\%$ приведены на рис. 1 (сплошные линии). Здесь по оси абсцисс отложены значения объема V профильтровавшейся жидкости в мл, а по оси ординат — скорость счета N проб фильтрата. Относительная ошибка измерений активности, проводившихся в строго одинаковых условиях, не превышала 3%. На том же рисунке приведена зависимость объема профильтровавшейся жидкости V от времени фильтрации τ в мин. Зависимость эта близка к линейной, что свидетельствует о постоянстве коэффициента фильтрации в течение опыта. Как видно из рис. 1, активность проб фильтрата постепенно увеличивается и через некоторое время $\tau_k=39,5$ мин. достигает в точке C величины $N_{\text{в}}=1270$ имп/мин, т. е. активности налитой сверху меченой воды. Анализ кривой $N(V)$ позволяет предположить следующую схему фильтрации.

Меченая вода, передвигаясь по порам торфа, вытесняет заключенную в них свободную (гравитационную) воду. Сначала вытесняется свободная вода из крупных пор, затем в работу последовательно включаются все более мелкие поры и, наконец, к моменту времени τ_k меченая вода заполняет все водопроводящие пути в торфе. После этого активность фильтрата становится и остается равной активности $N_{\text{в}}$ меченой воды. Если бы все поры торфа имели одинаковые размеры, то, очевидно, графиком $N(V)$ являлась бы ломаная линия $OBAC$ на рис. 1. Отклонение действительной кривой $N(V)$ от этой ломаной является мерой неоднородности размеров пор исследуемого торфа. При этом надо иметь в виду, что речь идет только о водопроводящих порах, по которым происходит движение фильтрующейся жидкости. Конечно, на самом деле механизм фильтрации воды в пористых телах много сложнее, как это отмечено Н. А. Фигуровским ⁽²⁾, вычислявшим распределение пор по размерам для активированного угля по кинетике вытес-

нения из пор жидкости жидкостью. Пути движения воды в торфе не прямыми, и полученный нами результат является лишь грубым приближением к действительности. Несмотря на это интересно хотя бы приблизительно оценить размеры водопроводящих пор в торфе.

Если предположить, что пути движения жидкости в образце торфа течение опыта не изменяются, то по кривой $N(V)$ оказывается возможным построить кривые распределения количества фильтрующейся жидкости по скоростям ее движения и, используя закон Пуазейля, — по размерам водопроводящих пор. Кривая распределения количества фильтрующейся жидкости по скоростям движения воды для фускум-торфа представлена на рис. 2, а. На этом рисунке по оси абсцисс отложены значения скорости движения u , по оси ординат — значения функции распределения dQ/dx . Как видно из графика, значения скоростей движения колеблются в значительных пределах. На рис. 2, б для того же торфа ($R=10\%$) изображена кривая распределения количества фильтрующейся жидкости по размерам пор. Здесь по оси абсцисс отложены значения

эквивалентных диаметров пор D . Рассмотрение кривой распределения приводит к выводу, что основная масса потока жидкости проходит через поры размерами $D=8-12 \mu$. Распределение водопроводящих пор по размерам может служить характеристикой структуры торфа, определяющей его фильтрационные свойства. Изложенная выше методика была проверена на простейшей дисперсной системе, близкой к идеальной, а именно — на однородном мелкозернистом песке диаметром зерен $<250 \mu$. На рис. 2, б приведена кривая распределения водопроводящих пор по размерам для песка. Диаметры водопроводящих пор песка, как следует из графика, колеблются в пределах от 30 до 100μ .

Полученные значения находятся в хорошем соответствии с действительными размерами пор, соизмеримыми с размерами зерен песка.

Как уже отмечалось выше, в движении при фильтрации принимает участие лишь часть воды торфа, находящаяся в водопроводящих порах. Содержание «неподвижной» ⁽³⁾ воды в торфе W_n является, очевидно, важной физико-химической характеристикой, определяющей водные свойства торфа. Количество «неподвижной» воды может быть определено из опыта с фильтрацией меченой воды. Фильтрат, прошедший через образец торфа за время $\tau > \tau_k$ (см. рис. 1), кроме меченой воды, содержит также всю свободную чистую воду, вытесненную из торфа при фильтрации.

Если объем фильтрата равен V_ϕ и скорость счета средней пробы фильтрата равна N_ϕ , то количество «неподвижной» воды V_n может быть найдено по формуле

$$V_n = V - V_\phi + \frac{V_\phi \cdot N_\phi}{N_b},$$

где V — общее количество влаги в образце торфа.

Для фускум-торфа относительное содержание «неподвижной» воды было получено равным $W_n=41\%$ при влажности торфа в момент фильтрации $W=91,1\%$. Для образца медиум-торфа той же степени разложения W_n составило $38,5\%$ при влажности торфа $W=89,0\%$. Количество адсорбционно-связанной воды, определяемое по А. В. Думанскому методом отри-

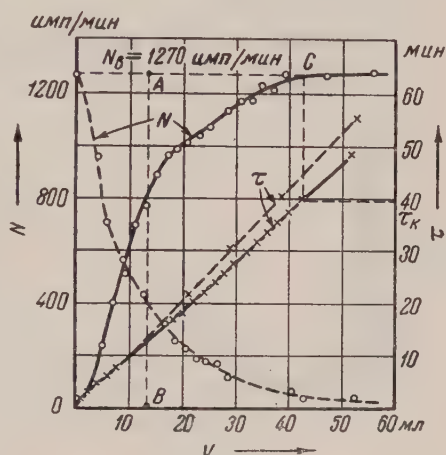


Рис. 1

цательной адсорбции сахара (^{4,5}), оценивается для этих видов торфа величиной порядка $W_c = 15-20\%$. Следовательно, на долю воды микрокапилляров тупиковых и замкнутых пор в этих видах торфа приходится до 20—25%.

Таким образом, предлагаемый метод в сочетании с методом отрицательной адсорбции позволяет более точно разграничить типы воды в торфе в соответствии с классификацией воды в дисперсных системах по форме ее связи (по П. А. Ребиндеру (⁶)).

Как видно из приведенных цифр, значительное количество влаги торфа не принимает участия в фильтрации. Пористость торфа n_a с учетом неподвижной воды, соответствующая содержанию водопроводящих пор в торфе

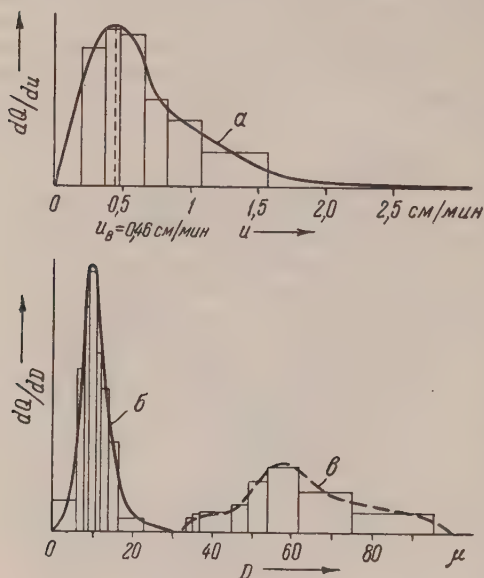


Рис. 2

для фускум-торфа составляет $n_a = 51,7\%$ (пористость образцов без учета «неподвижной» воды была равна $n = 94,3\%$). Действительная средняя скорость движения воды в порах, вычисленная исходя из значения активной пористости n_a , получена равной $u_{cp} = 0,476$ см/мин, что близко по величине к наиболее вероятной скорости движения u на кривой распределения (см. рис. 2, а). Опыт по определению количества свободной воды в мелкозернистом песке показали, что в нем практически нет «неподвижной» воды и что, следовательно, все поры песка являются водопроводящими. На основании этого становится ясной причина столь большого различия в размерах водопроводящих пор в песке и торфе (см. рис. 2, б и в), хотя обе эти системы являются грубодисперсными. Поры торфа

заполнены «неподвижной» водой, остающейся для движения свободной воды только узкие проходы капиллярных размеров.

Однако полученные данные справедливы лишь в том случае, если радиосвязная метка не адсорбируется частицами торфа. Для исследования адсорбции S^{35} торфом были проведены специальные наблюдения. После окончания опыта с фильтрацией и слива меченой воды проводился опыт с фильтрацией через тот же образец чистой дистиллированной воды. Передвигаясь по порам торфа, дистиллированная вода вытесняла заполнившую их за время первого опыта меченую воду. Активность фильтрата снижалась пропорционально активности меченой воды ($\tau_v = 1270$ имп/мин до нуля). Кривые $N(V)$ и $\tau(V)$ для этого опыта приведены на рис. 1 (пунктирные линии). В опыте с фильтрацией чистой воды также может быть определено количество «неподвижной» воды в торфе. Полученное в этом случае значение $W_n = 40,8\%$ для фускум-торфа незначительно отличается от значения W_n , вычисленного ранее, что свидетельствует об отсутствии заметной адсорбции индикатора. Отрицательная адсорбция Na_2SO_4 отмечалась и ранее (^{4,7}).

После окончания фильтрации образец торфа вынимался из трубки и разрезался на равные части по высоте. Из высушенных проб торфа приготавливались порошки, активность которых измерялась торцовым счетчиком. Как показали расчеты, при фильтрации меченой S^{35} воды торфом адсорбируется не более 3—4% индикатора. Проведенные для сравнения аналогичные опыты с радиоактивным фосфором P^{32} (водный раствор Na_2HPO_4) показали, что фосфор адсорбируется даже в тонком слое торфа почти пол-

остью. При малых скоростях движения жидкости заметное искажение кривой $N(V)$, а следовательно, и результатов опыта может произойти из-за диффузии радиоактивного индикатора в жидкости. Специальные опыты показали, что в нашем случае диффузия $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$ не могла внести ошибку более 1%.

Московский торфяной институт

Поступило
5 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бреслав, Г. А. Мелик-Шахназарова, И. М. Таксар, Изв. Н. ЛатвССР, № 3 (92), 99, 1955. ² Н. А. Фигуровский, ДАН, 20, № 6, 453 (1938); ФХ, 12, № 5—6, 619 (1938). ³ А. И. Будаговский, Впитывание воды в почву, Изд. АН СССР, 1955. ⁴ А. В. Думанский, Лиофильность дисперсных систем, Воронеж, 1940. ⁵ Н. Н. Кулаков, Введение в физику торфа, 1947. ⁶ С. С. Корнунов, Исследование физико-механических свойств торфа, Сб. статей, 1953. ⁷ А. В. Думанский, Учение о коллоидах, 1948.

Н. Ф. МОРОЗОВ

К НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ ТОНКИХ ПЛАСТИН

(Представлено академиком В. И. Смирновым 17 XI 1956)

В предлагаемой работе разбирается вопрос о существовании решения задачи о прогибе тонкой пластинки. Д. Ю. Панов ⁽¹⁾, а затем Фридрихс и Стокер ⁽²⁾ доказали существование решения в случае круглой симметрично нагруженной пластины. И. И. Ворович ⁽³⁾ рассматривал этот вопрос для пологой оболочки. Мы будем решать задачу другими методами, чем в ⁽³⁾, и для других граничных условий.

Рассматривается система уравнений

$$\Delta^2 F = \lambda E \left[\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right], \quad (1)$$

$$\Delta^2 w = \frac{\lambda q}{D} + \frac{\lambda h}{D} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)$$

при граничных условиях

$$w|_S = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial \nu}|_S = 0, \quad F|_S = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \nu}|_S = 0 \quad (2)$$

или

$$w|_S = 0, \quad \Delta w - \frac{1-\sigma}{\rho} \frac{\partial w}{\partial \nu}|_S = 0, \quad F|_S = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \nu}|_S = 0. \quad (3)$$

Система (1) превращается при $\lambda = 1$ в известную систему уравнений Кармана. Для малых λ решение можно найти, используя различные методы функционального анализа, например метод сжатых отображений, метод Ньютона, разработанный Л. В. Канторовичем ⁽⁴⁾, и т. д. При решении задачи для $\lambda = 1$ применяем метод Шаудера — Лерея ⁽⁵⁾.

Преобразуя систему (1), получаем интегральное равенство

$$\frac{2h}{D} \iint_{\Omega} F \Delta^2 F \, d\Omega + E \iint_{\Omega} w \Delta^2 w \, d\Omega = \frac{\lambda E}{D} \iint_{\Omega} q w \, d\Omega. \quad (4)$$

Если F_0 и w_0 принадлежат W_2^4 ⁽⁶⁾, удовлетворяют (2) или (3) и уравнению (1), то из (4) легко получить

$$\begin{aligned} \|w_0\|_{W_2^2} &\leq |\lambda| B_1, \\ \|F_0\|_{W_2^2} &\leq |\lambda| B_2. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь, как и ниже, B^i — постоянные, зависящие лишь от q, h, D, E контура.

Система дифференциальных уравнений (1) и граничных условий (2) и (3) равносильна системе интегро-дифференциальных уравнений

$$F = \lambda E \iint_{\Omega} G(x, y, \xi, \eta) \left[\left(\frac{\partial^2 w}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \eta^2} \right] d\Omega, \quad (6)$$

$$w = \frac{\lambda}{D} \iint_{\Omega} G q d\Omega + \frac{\lambda h}{D} \iint_{\Omega} G \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \xi^2} - 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \xi \partial \eta} \frac{\partial^2 w}{\partial \xi \partial \eta} \right) d\Omega,$$

где G — бигармоническая функция Грина, удовлетворяющая соответствующим граничным условиям.

Дифференцируя (6) два раза по x и по y , получаем функциональное уравнение вида

$$z = \lambda \Phi(z), \quad (7)$$

где z — шестерка функций $\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$.

Рассматриваем (7) в банаховом вектор-пространстве непрерывных функций. Преобразование Φ вполне непрерывно в пространстве C . В этом случае для доказательства существования решения применим упомянутый принцип Шаудера — Лерея, заключающийся в следующем:

а) Вводится понятие топологической степени (5).
б) Рассматривается преобразование $F_\lambda = z - \lambda \Phi(z)$, $\lambda \in [0, 1]$, $F_0 = z$, $F_1 = z - \Phi(z)$.

в) Показывается, что F_0 и F_1 гомотопны (7) на некоторой сфере $\|z\|_C = R$ в пространстве C непрерывных вектор-функций, и, следовательно, топологические степени преобразований $F_0(z)$ и $F_1(z)$ в точке нуль равны. Так как степень $F_0(z)$ в точке нуль известна и равна $+1$, то, из гомотопности, и степень $F_1(z)$ в точке нуль равна $+1$, и, по свойству топологической степени, в пространстве C существует элемент z , удовлетворяющий (5) при $\lambda = 1$.

Для доказательства гомотопности преобразований F_0 и F_1 на некоторой сфере $\|z\|_C = R$ необходимо показать, что на этой сфере нет ни одной точки, обращающей $F_\lambda(z)$ в нуль ни при каком λ из $[0, 1]$, или установить более сильный результат, что все решения функционального уравнения $-\lambda \Phi(z) = 0$ при всех $\lambda \in [0, 1]$ априорно ограничены некоторой постоянной B , зависящей от q, h, D, E и контура, но не зависящей от самих решений.

Докажем последнее предположение. Приведем некоторые сведения относительно бигармонической функции Грина $G(P, Q)$. Функция $G(P, Q)$ непрерывна и имеет равномерно непрерывные первые производные по обеим переменным в области $\bar{\Omega}$. При $P \neq Q$ G дифференцируема произвольное число раз и для $P \rightarrow Q$ имеют место оценки

$$\left| \frac{\partial^{n+2} G(P, Q)}{\partial P_1^{n_1} \partial P_2^{n_2}} \right| \leq C r_{PQ}^{-n} \ln^2 r_{PQ},$$

$$n_1 + n_2 = n + 2, \quad n = 0, 1, \dots, \quad P = (P_1 P_2). \quad (8)$$

Учитывая оценки (8), легко проверить, что если z_0 принадлежит пространству C и удовлетворяет (7), то соответствующие ему w_0 , F_0 принадлежат W_2^4 , удовлетворяют граничным условиям и уравнению (1). Из (5) следует:

$$\|z_0\|_{L_1} \leq |\lambda| B_3. \quad (9)$$

Но нам необходимо получить оценки вида (9) в пространстве C . Известны следующие результаты:

а) Если $u(P) = \iint_{\Omega} \ln r_{PQ} \mu(Q) d\sigma_Q$, где $\mu(Q) \in L_1(\Omega)$ и $\|\mu(Q)\|_{L_1} \leq A_1$, то $u(P) \in L_q$, q — любое из $(0, \infty)$ и $\|u\|_{L_q} \leq C_1 A_1$.

б) Если же $\mu(Q) \in L_q$, где $q \geq 2$ и $\|\mu(Q)\|_{L_q} \leq A_2$, то $u(P) \in C$ и $\|u\|_C \leq C_2 A_2$.

Применяя последовательно оба эти результата к дважды продифференцированным уравнениям (6), получим неравенство

$$\|z_0\|_C \leq |\lambda| B_4. \quad (10)$$

Замечание. Так как все возможные решения (7) априорно оценены неравенством (10) через соответствующие им λ , то, применяя принцип сжатых отображений, получаем единственность решения (7), а следовательно, и (I) для малых λ .

Выше указывалось на необходимость оценок для бигармонической функции Грина и ее производных. Существование функции Грина показано в работах (8, 9). Функция Грина рассматривается как сумма двух слагаемых

$$G(z, z_0) = g(z, z_0) + \frac{r_{zz_0}^2 \ln r_{zz_0}}{2\pi},$$

где

$$\Delta^2 g = 0 \text{ в } \Omega, \quad g|_S = -\frac{r^2 \ln r}{2\pi}|_S, \quad \frac{\partial g}{\partial \nu}|_S = -\frac{\partial}{\partial \nu} \frac{r^2 \ln r}{2\pi}|_S;$$

через r , ρ и r_1 здесь и ниже обозначаем расстояния между точками.

Пусть $z \in \bar{\Omega}$, $z_0 \in \Omega$. Тогда граничные условия для g достаточно гладки, и можно применять аппарат Н. И. Мусхелишвили (10). Имеем $\Delta g = 4 \operatorname{Re} \{\varphi'(z, z_0)\}$. Для φ получаем интегральное уравнение

$$\varphi(\zeta, z_0) - \frac{1}{\pi} \int_S \bar{\varphi}(t, z_0) d\bar{\theta} + \frac{1}{\pi} \int_S \varphi(t, z_0) e^{-2i\theta} d\theta = A(\zeta, z_0); \quad (11)$$

$t - \zeta = re^{i\theta}$; ζ — точка контура S ;

$$A(\zeta, z_0) = \lim_{t_1 \rightarrow \zeta, t_1 \in \bar{\Omega}} A(t_1, z_0);$$

$$A(t_1, z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_S \frac{f(t, z_0)}{t - t_1} dt; \quad f(t, z_0) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho^2 \ln \rho}{2\pi} + i \frac{\partial}{\partial y} \frac{\rho^2 \ln \rho}{2\pi} \Big|_S.$$

Отсюда

$$\operatorname{Re} \{A(t_1, z_0)\} = \frac{1}{4\pi^2} \int_S \frac{\partial^2 \rho^2 \ln \rho}{\partial s \partial y} \ln r_1 ds - \frac{1}{4\pi^2} \int_S \frac{\partial \rho^2 \ln \rho}{\partial x} \frac{\partial \ln r_1}{\partial \nu} ds, \quad (12)$$

где $\rho = \rho(t, z_0)$, $r_1 = r_1(t, t_1)$.

Аналогично записывается $\operatorname{Im} \{A(t_1, z_0)\}$.

Легко видеть из (12), что при достаточно гладком контуре S и $z_0 \in \Omega$ $\operatorname{Re} \{\varphi(z, z_0)\}$ имеет в Ω n -е непрерывные производные.

Вспомним существующее для бигармонической функции Грина интегральное соотношение

$$G(z, z_0) = \frac{r_{zz_0}^2 \ln r_{zz_0}}{2\pi} + \frac{1}{2\pi} \int_S r_{\zeta z}^2 \ln r_{\zeta z} \frac{\partial \Delta G(\zeta, z_0)}{\partial v} ds - \frac{1}{2\pi} \int_S \frac{\partial r^2 \ln r}{\partial v} \Delta G(\zeta, z_0) ds. \quad (13)$$

Из результатов Н. М. Гюнтера и Х. Л. Смэлицкого⁽¹¹⁾ можно вывести лемму.

Лемма. Пусть $u = \int_S \ln r_{x_1 x_2} \ln r_{x_2 x_3} ds_2$. Тогда при достаточно гладком контуре для $x_1 \neq x_3$, x_1 и $x_3 \in \Omega$

$$\left| \frac{\partial^n u}{\partial x_1^n} \right| < B r_{x_1 x_3}^{-n+1} \ln r_{x_1 x_3}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

где $r_{x_1 x_3}$ — расстояние между точками x_1 и x_3 .

Используя лемму и равенство (13), получаем теорему:

Теорема. При достаточно гладком контуре бигармоническая функция Грина G равномерно непрерывна в $\bar{\Omega}$ вместе со своими первыми производными. При $z \neq z_0$ она дифференцируема произвольное число раз, для $z \rightarrow z_0$ имеют место оценки

$$\left| \frac{\partial^{n+2} G(z, z_0)}{\partial z_1^{n_1} \partial z_2^{n_2}} \right| \leq C r_{zz_0}^{-n} \ln^2 r_{zz_0}, \quad n_1 + n_2 = n + 2, \quad z_1 + iz_2 = z, \quad n = 0, 1, \dots$$

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Ю. Панов, Тр. ЦАГИ, 450, 1 (1939). ² K. O. Friedrichs, J. J. Stoker, Am. J. Math., 63, № 4, 839 (1941). ³ И. И. Ворович, ДАН, 105, № 1 (1955).
Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, в. 6 (1948). ⁵ Ю. Шаудер, Ж. Ле-
е й, Усп. матем. наук, 1, в. 3—4 (1946). ⁶ С. Л. Соболев, Некоторые применения
функционального анализа, Л., 1950. ⁷ М. А. Красносельский, Топологические
методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. ⁸ С. Г. Михлин,
классическая задача теории упругости, 1935. ⁹ И. Н. Векуа, Новые методы решения эллип-
тических уравнений, М.—Л., 1948. ¹⁰ Н. И. Мусхелишвили, Некоторые основ-
ные задачи математической теории упругости, М.—Л., 1954. ¹¹ Н. М. Гюнтер, Тео-
рия потенциала, М., 1953.

В. Е. ГУЛЬ и Г. П. КРУТЕЦКАЯ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
СКОРОСТИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ОТ СКОРОСТИ
ДЕФОРМАЦИИ ОБРАЗЦА**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 22 XII 1956)

При деформации полимера в высокоэластическом состоянии расходуется энергия на деформацию и на одновременно протекающий процесс разрыва. Последний в свою очередь может быть разделен на образование элементарных «очагов разрыва» и на их разрастание.

В настоящем исследовании предпринята попытка изучить закономерности разрастания разрывов в связи с влиянием различных факторов: величины дефекта, скорости деформации, деформирующего напряжения и удельной когезионной энергии вулканизата. С этой целью были использованы образцы ненаполненных вулканизатов нитрильных каучуков СКН-18, СКН-26 и СКН-40 с равной степенью поперечного сшивания. Образцы имели форму прямоугольников шириной 50 мм с надрезами поперек оси деформации длиной 5; 2,5; 1,0 мм. Кроме того применялись образцы без надреза. Испытания производились на разрывной машине РММ-60 при скоростях деформации 100; 200; 500; 1000 мм/мин. Зависимости скорости роста разрыва от различных факторов изучались при помощи скоростной кино съемки. Съемка объектов производилась со скоростями от 800 до 4000 кадров в секунду*. При проектировании снятого таким образом фильма со скоростью 16 кадров/сек. возможно наблюдать изучаемый процесс с замедлением в 10—500 раз. Кроме того при помощи специального дешифратора изображение рвущегося образца подвергалось различным измерениям. С целью фиксации времени, в течение которого произошли те или иные изменения в снятых кадрах, пользовались неоновой лампой МН-7, которая при питании переменным током с частотой 50 гц дает 100 вспышек в секунду. Свет от этой лампы попадал через систему оптических приспособлений на край пленки и засвечивал его через определенные равные промежутки времени. На рис. 1 изображены некоторые кадры начальной и конечной стадий разрыва. В начальной стадии деформации измерение размеров образца производилось через каждые 20—50 кадров. С момента увеличения надреза (с момента начала роста разрыва) замеры производились через каждые 2—5 кадров, а в случае неравномерного увеличения скорости разрыва измерения производились последовательно на каждом кадре. Всего было обработано около 300 скоростных кинофильмов, что позволило выявить некоторые достаточно четкие закономерности.

Все приводимые в дальнейшем экспериментальные данные получены при температуре $+40^{\circ}$. Как показал опыт, температура также оказывает весьма существенное влияние на кинетику разрастания разрыва.

Определение зависимости скорости распространения разрыва $(\Delta l / \Delta t) = v' -$ время t показало, что площадь, ограниченная кривой $\Delta l / \Delta t - t$, для всех

* Скоростные киносъемки производились под руководством И. В. Курского, которому авторы выражают свою признательность. В проведении эксперимента принимал участие В. Коврига.

исследованных вулканизатов, независимо от скорости деформации образцов, сохраняла постоянное значение. Это является в известной мере оценкой точности эксперимента, так как $\int_0^{\tau} v' \cdot dt = l$, где τ — время с начала деформации до разрыва образца. На рис. 2 изображены типичные результаты, полученные путем оптической вышесказанной выше обработки скоростных кинофильмов.

Скорость роста разрыва при данном режиме деформации остается неизмеримо малой почти в течение всего времени испытания, затем начинает быстро и скачкообразно увеличиваться. Если в вершине надреза прочертить по направлению разрыва линию, то легко обнаружить, что у ненаполненных вулканизатов нитрильных каучуков в начальной стадии деформации в вершине надреза имеет место дополнительное растяжение, а следовательно и дополнительная ориентация материала. Эта дополнительная ориентация, обнаруживаемая по утолщению прочерченной линии в вершине надреза, становится меньше по мере возрастания скорости роста деформации и по мере увеличения разрыва. Величина надреза существенным



Рис. 1. Отдельные кадры разрыва вулканизата при температуре 40°: а — начало разрыва; б и в — конечная стадия разрыва

руживаемая по утолщению прочерченной линии в вершине надреза становится меньше по мере возрастания скорости роста деформации и по мере увеличения разрыва. Величина надреза существенным

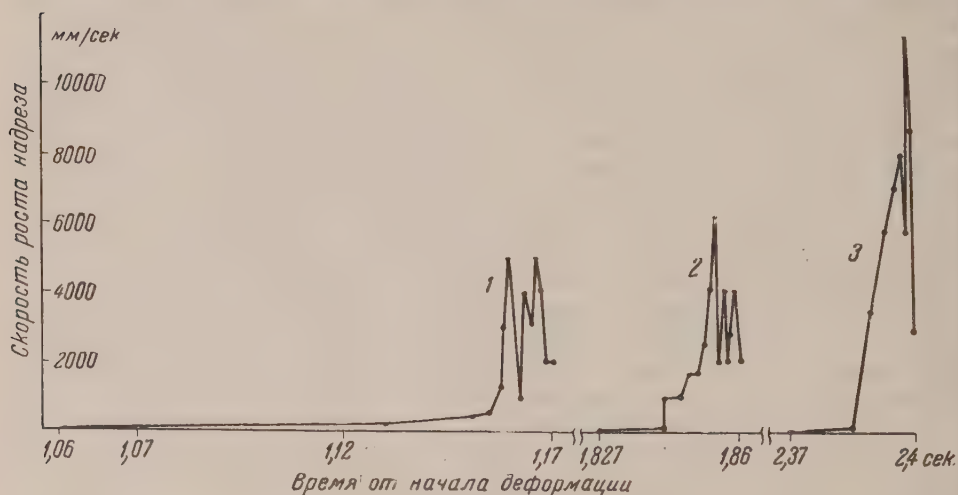


Рис. 2. Зависимость скорости роста разрыва от величины надреза для вулканизатов на основе СКН-26. Скорость деформации 1000 мм/мин. 1 — предварительный надрез образца 5 мм; 2—2,5 мм; 3—1 мм

образом изменяет кинетику роста разрыва. С ростом относительной длины надреза l/L (где L — ширина образца) уменьшается время τ с начала деформации образца до момента его разрыва, о чем наглядно свидетельствуют данные, изображенные на рис. 2.

На рис. 3 изображены некоторые из результатов определения кинетики разрастания разрыва при различных скоростях деформации. Во всех исследованных случаях наблюдалось уменьшение τ с ростом скорости деформации. Кроме того, нетрудно заметить общую тенденцию к возрастанию максимального значения v_1 с увеличением скорости деформации v_1 (рис. 3). В процессе разрастания разрыва скорость разрыва непрерывно изменяется. Однако принципиально можно подобрать такой режим деформации, при котором разрыв происходил бы с постоянной скоростью, пройдя при этом такой же путь l за равный промежуток времени τ . В этом смысле удобно для количественной характеристики ввести понятие среднеинтегральной (или средней) скорости разрыва v . Увеличение скорости деформации образцов при прочих равных условиях сопровождается возрастанием среднего значения скорости разрыва $v = \int_0^{\tau} v' dt / \tau = S / \tau$

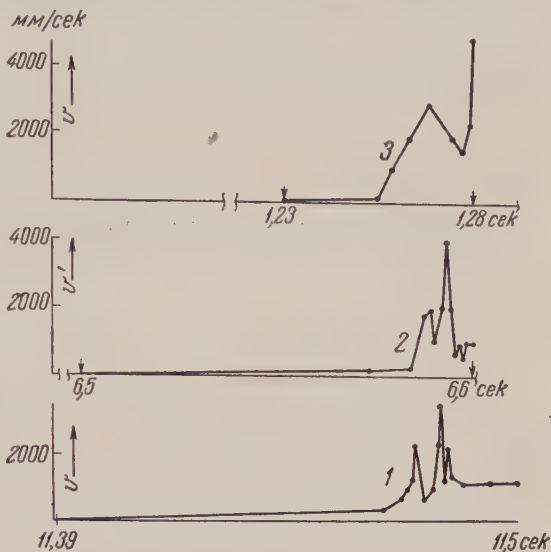


Рис. 3. Зависимость скорости роста разрыва образца СКН-40 от скорости деформации. Скорость съемки 1000 кадров/сек. Температура 40°. Ширина надреза 5 мм. Скорость деформации: 1—100 мм/мин; 2—200 мм/мин; 3—1000 мм/мин

рис. 3), где S —площадь ограничения кривой $v' = f(t)$ и осью t . При изображении полученных результатов в логарифмических координатах получается линейная зависимость (рис. 4).

Таким образом, величины v и v_1 в пределах исследованных скоростей связаны соотношением

$$v = A v_1^n, \quad (1)$$

где A и n — постоянные.

Естественно, что более общей является зависимость, учитывающая рост разрыва при $v_1 = 0$, т. е.:

$$v = A v_1^n + f(\sigma), \quad (2)$$

где σ — напряжение.

Однако, как следует из приведенных данных, второе слагаемое заметного влияния на значение v в условиях настоящего эксперимента не оказывает. Сравнение результатов, полученных на вулканизатах, отличающихся только полярностью каучуков, позволяет сделать вывод, что увеличение полярности каучуков при прочих равных условиях сопровождается уменьшением средней скорости разрыва.

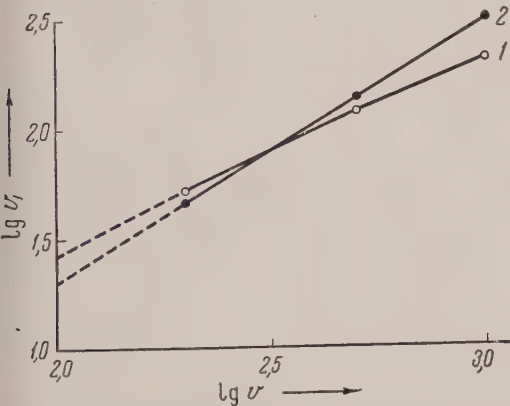


Рис. 4. Зависимость логарифма среднеинтегральной скорости роста разрыва v от скорости деформации v_1 : 1 — вулканизат СКН-40; 2 — СКН-18

Ю. С. ЛЕОНОВ

ЦИНК-БОРАТНЫЕ ФОСФОРЫ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 I 1957)

В литературе имеется указание, что в зависимости от соотношения между окисью цинка и борной кислотой цвет люминесценции цинк-боратных люминофоров, активированных марганцем, изменяется от желтого до зеленого (1). В ходе работы с цинк-боратными фосфорами мы заметили, что изменение цвета свечения этих люминофоров зависит, кроме того, и от других факторов.

Система $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ рассмотрена в нескольких работах (2-4). Мы экспериментально уточнили имеющиеся данные и установили, что в рассматриваемой системе могут образовываться соединения $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Их дебаграммы представлены на рис. 1. Соединение $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ готовилось прокалкой смеси $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ при $850^\circ(\alpha)$, соединение $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — прокалкой смеси с соотношением окислов $3 : 1$ при $1000^\circ(\beta)$. Продолжительность прокалики 15 мин. Рентгенограммы снимались по методу порошковой Дебая в камере РПК-57,4 с применением электронной трубки БСВ-4 (с медным антикатодом). K_β -излучение отфильтровывалось никелевым фильтром. Борный ангидрид, поскольку он не обладает кристаллической структурой, не дает дифракционной картины. Поэтому при расшифровке дебаграммы мы их сравнивали с дебаграммой только окиси цинка. На дебаграмме α , помимо хорошо выраженных линий, характерных для соединения $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, имеется несколько линий окиси цинка и соединения $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а на дебаграмме β , представляющей в основном соединение $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, имеется несколько линий окиси цинка и соединения $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Это обусловлено неполнотой протекающей твердофазной реакции.

Наиболее характерные (опорные) линии следующие: для $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 2,98(ос), 2,30(ср), 1,84(ср), 1,73(с), 1,30(ср), 1,26(ср), 1,14(ср), 1,01(ср), 0,977(ср), 0,915(ср), 0,865(ср), 0,786(ср); для $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$: 3,96(ср), 3,26(с), 3,11(с), 2,72(ср), 2,46(ср), 2,12(ср), 1,62(ср), 1,52(ср), 1,48(ср), 1,42(ср).

Наши результаты об образовании соединений с отношениями окислов $1 : 1$ и $3 : 1$ согласуются с данными работы (4).

На основе этих двух соединений были приготовлены фосфоры. На рис. 2 даны спектры зеленого свечения фосфора $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (α) и оранжевого свечения фосфора $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (β). Первый фосфор готовился прокалкой шихты $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ с 5 вес. % сульфата марганца при 850° в течение 15 мин., второй — прокалкой шихты $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ с 1 вес. % сульфата марганца при 1000° в течение 1 часа. Спектры свечения снимались на фотоэлектрической установке с применением ФЭУ-19. Фосфоры возбуждались светом длиной волны 2537 Å, которая выделялась из общего спектра ртутной кварцевой лампы низкого давления с помощью системы фильтров: фильтра UG-5, пропускающего ближнюю ультрафиолетовую область и фильтра (пары брома), пропускающего линию 2537 Å и задерживающего остальные ртутные линии.

В (5) описан люминофор $3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$. Поскольку в системе $\text{ZnO}-\text{O}_3$ могут образовываться только два соединения, с соотношением окислов и 3:1, естественно было предположить, что при соотношении окиси цинка борного ангидрида, равном 3 : 2, образуется смесь этих двух фосфоров. Мы приготовили фосфоры с таким отношением компонентов и сняли спектр (рис. 2, б). Наше предположение подтвердилось: спектр полученного фосфора состоит из двух полос, являющихся полосами излучения обоих фосфоров соотношениями $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3$, равными 3 : 1 и 4 : 1.

Характерной особенностью цинк-боратных фосфоров является способность запасать световые суммы. Представлялось интересным проверить правильность нашего вывода о существовании двух индивидуальных фосфоров путем их сопоставления и по этому признаку. Для этого нами были сняты

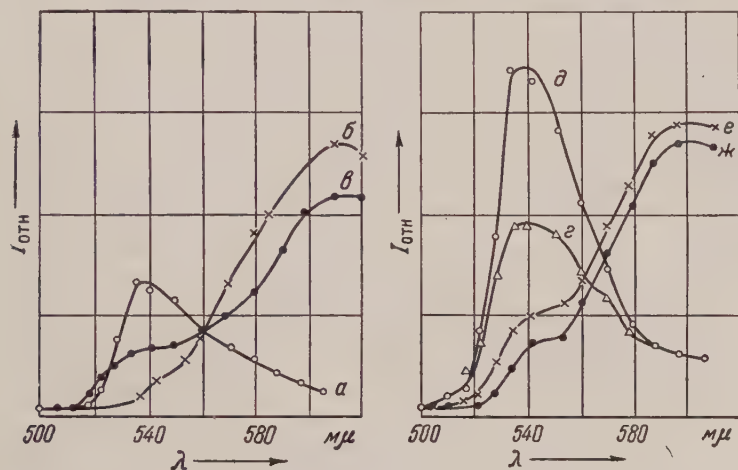


Рис. 2. Спектры люминесценции фосфоров. а — $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$; б — $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$; в — фосфор, полученный прокалкой шихты $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 3 : 2$ с 1% марганца; г, д, е, ж — фосфоры, полученные прокалкой шихты $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ при 840° в течение 15 мин. с различным содержанием марганца: г — 1% Мп; д — 3% Мп; е — 5% Мп; ж — 7% Мп (марганец вводился в виде хлорида)

спектры термического высвечивания фосфора $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (рис. 3, а) и фосфора $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (рис. 3, б). Первый фосфор готовился прокалкой шихты $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ с 0,01 % Мп, второй — прокалкой шихты с соотношением компонентов 3 : 1 с 0,05 % Мп. Установка позволяла работать в широком интервале температур: от температуры жидкого азота до 500°K . В этом интервале температур скорость нагревания менялась: от температуры жидкого азота до 213°K фосфор нагревался (воздухом) со скоростью 5 град/мин, от 213°K до конца высвечивания фосфор нагревался (печкой) со скоростью 5 град/мин. Возбуждение производилось при температуре жидкого азота светом ртутной лампы ПРК-4 без светофильтра в толстом слое до насыщения. Режим работы ртутной лампы сохранялся постоянным. Интенсивность свечения измерялась при помощи фотометра (с кубиком Люммера и диафрагмой Аленцева). Как видно из рис. 3, оба люминофора имеют несколько общих уровней захвата, но имеются и различные уровни, характерные для каждого фосфора в отдельности*. Система мелких уровней захвата до 203°K принадлежит фосфору $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$, цвет люминесценции до 203°K оранжевый. Уровни захвата, лежащие выше 300°K , принадлежат фосфору $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$, цвет свечения фосфора выше 300°K зеленый. Уровни захвата, отвечающие пикам 240 и 280°K , общие, они проявляются

* То же характерное различие кривых термического высвечивания мы наблюдали у обоих фосфоров и при одинаковой концентрации марганца в них.

у обоих фосфоров; соответственно цвет люминесценции при высвечивании с этих уровней может быть как зеленым, так и оранжевым.

Таким образом, вся совокупность данных рентгенографического анализа описываемых фосфоров, изучения спектров их люминесценции и измеренных кривых их термического высвечивания наглядно доказывает существование двух индивидуальных фосфоров: $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ и $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$. Однако оставалось неясным, почему при одном и том же составе исходной шихты изменяется цвет свечения люминофора в зависимости от условий синтеза. Для выяснения этого мы детально изучили твердофазные реакции, происходящие в шихте из окиси цинка и борной кислоты, используя для этого

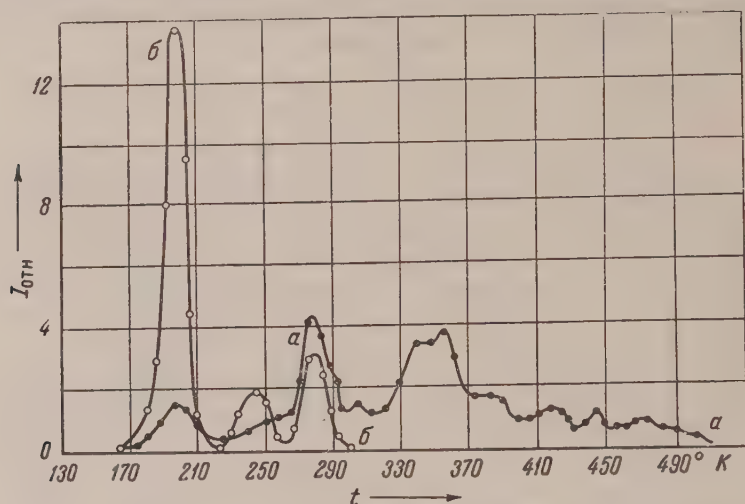


Рис. 3. Кривые термического высвечивания фосфоров. α — $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$; β — $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$

методы термического и рентгенографического анализов. Параллельно проводилось наблюдение некоторых люминесцентных свойств (цвет свечения, термовысвечивание). Кривые нагревания с дифференциальной записью снимались на пирометре Н. С. Курнакова.

На рис. 4 приведена одна из полученных нами кривых нагревания, а именно кривая нагревания для смеси состава $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$. На этой кривой низкотемпературный эффект при 95 — 140° обусловлен удалением воды из борной кислоты, остальные, за исключением последнего (920 — 980°), отражают взаимодействие компонентов смеси. Начало взаимодействия борного ангидрида с окисью цинка (экзотермический эффект при 515 — 600°) связано с размягчением борного ангидрида и переходом его в жидкую фазу (500 — 600°). Это представляется вполне естественным, если учесть роль жидкой фазы во взаимодействии компонентов при твердофазных реакциях (6). Эффект 920 — 980° обусловлен плавлением образовавшегося продукта реакции.

На основании сопоставления термограмм, дебаеграмм и люминесцентных свойств полученных фосфоров, мы пришли к следующему представлению о механизме протекающих реакций. Независимо от состава исходной шихты в первую очередь (при нагревании до 780° в течение 15 — 20 мин.) образуется в небольшом количестве соединение $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и, следовательно, при наличии активатора — фосфор $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (оранжевое свечение). При повышении температуры прокалики в шихте образуется соединение $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и на его основе фосфор $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (зеленое свечение). Однако если борный ангидрид прореагировал полностью, а окись цинка еще осталась в смеси, в этом случае при дальнейшем повышении температуры прокалики возрастает количество $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ (оранжевое свечение). Вследствие

ого при постепенном повышении температуры прокалики происходит изменение цвета свечения фосфора, вызываемое тем, что в результате твердофазных реакций изменяется соотношение фосфоров $3\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3(\text{Mn})$ и $\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3(\text{Mn})$. Эти данные находятся в согласии с тем положением, что первичность образования того или иного соединения определяется не взятым соотношением компонентов, а термодинамическими условиями (7).

Значительную помощь в понимании причин, вызывающих изменение люминесцентных свойств, могут оказывать диаграммы состояния системы компонентов шихты, из которых образуется основание фосфора, поскольку они позволяют точно знать, какие фазы могут образовываться в рассматриваемой системе, каковы условия их существования. Однако следует помнить, что выводы, вытекающие из диаграммы состояния, справедливы лишь для равновесного состояния. Фазы, образующиеся при твердофазных реакциях, во многих случаях не достигают состояния равновесия, и поэтому закономерности, выражением которых является диаграмма состояния, выполняются лишь отчасти (8). С увеличением температуры прокалики по мере приближения к равновесию диаграмма состояния все полнее отражает процессы, происходящие в изучаемой системе. Это особенно отчетливо проявляется в рассматриваемом нами случае.

Любопытно отметить, что соотношение обоих фосфоров (3 : 1 и 1 : 1) неодинаково при разных концентрациях активатора хлорида марганца (рис. 2, д, е, ж) и, кроме того, изменяется в зависимости от того, вносится ли активатор в исходную шихту или в шихту, предварительно прокаленную. Соответ-

ственно и люминофоры, образующиеся в обоих случаях, различаются по цвету свечения и послесвечения и по запасаемым световым суммам.

Автор приносит глубокую благодарность проф. М. А. Константиновой-Плезингер за руководство работой, З. А. Трапезниковой и М. В. Фоку за обсуждение отдельных вопросов и Л. Т. Кантарджяну за предоставление установки для измерения спектров люминесценции.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Жиров, Люминофоры, 1940. ² E. Ingerson, G. W. Morey, O. F. Tuttle, *Am. J. Sci.*, **246**, 31 (1948). ³ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Горюнов, Физико-химические системы силикатной технологии, 1954. ⁴ H. P. Roocksby, *N. M. S. Keag, Gen. Electr. J.*, **17**, 89 (1950); Цит. по реф. Проблемы современной физики, люминесценция, **2**, 47 (1951). ⁵ M. Curie, *Fluorescence et Phosphorescence*, 1946, p. 161. ⁶ А. М. Гинстлинг, ЖПХ, **25**, 3, 277 (1952). ⁷ О. П. Мchedlov-Петросян, ФХ, **24**, 11, 1299 (1950). ⁸ Я. А. Угай, Ю. А. Баслык, ЖОХ, **25**, 9, 1645 (1955); К. Келер, Н. А. Година, ДАН, **103**, 2, 247 (1955).

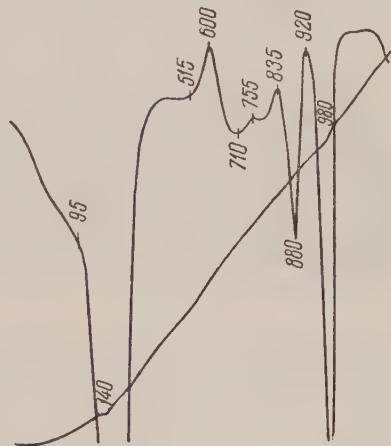


Рис. 4. Кривая нагревания смеси окиси цинка и борной кислоты ($\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 = 1 : 1$)

Ж. С. ТАКИБАЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ ИСПУСКАНИЯ ЛИВНЕВЫХ ЧАСТИЦ ОТ АТОМНОГО НОМЕРА РАСЩЕПЛЯЕМОГО ЯДРА

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 16 I 1957)

Методика утопленных нитей ⁽¹⁾ дает возможность выяснить вопрос частоте появления ливневых частиц в зависимости от атомного номера ядра, расщепляемого частицами космических лучей в стратосфере. Толстослойные фотографические пластинки, между эмульсиями которых зажимались алюминиевые и вольфрамовые нити, поднимались в стратосферу на шарах-зондах. В течение нескольких часов такие стопки фотопластинок с нитями экспонировались на высоте выше 28 км. В табл. 1 дается распределение звезд, образованных в вольфраме и алюминии, по числу тонких (n_s) и плотных ($N_h = N_g + N_b$) следов по измерениям в стратосфере

Таблица 1

Распределение звезд, образованных в вольфраме и алюминии, по числу тонких (n_s) и плотных ($N_h = N_g + N_b$) следов по измерениям в стратосфере

$n_s \backslash N_h$	Вольфрам																																					Алюминий										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	17	18	20	21	23	24	25	28	34	37	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11														
0	1	1	4	8	11	7	7	1	1	1	1	1	1	1									1		1	6	9	17	7	8	2	2	1	0														
1						1	1	1	1	2	1	1	1	1									1		1	1	1	2	2	1	2	1	1															
2								1	1	1	1	1	1																																			
3															1	1																																
4																																																
5																																																
6																																																
Всего	1	1	4	8	11	8	8	3	4	4	3	3	1	1	2	2	1	1		1	1	1	1	1	1	1	6	10	18	10	11	5	4	3	2													
Всего 71 звезда																																						Всего 72 звезды										

Всего 71 звезда

Всего 72 звезды

деление звезд по числу тонких следов ($7 > n_s \geq 1$) вторичных ливневых частиц в зависимости от общего числа плотных следов N_h . Из данных таблиц следует, что ливневые частицы значительно чаще появляются в звездах образованных в вольфраме, чем в алюминии. В случае вольфрама на одно соударение налетающей частицы с ядром приходится $1,13 \pm 0,12$ ливневых частиц, тогда как в алюминии лишь $0,48 \pm 0,08$. Другими словами, вероятность образования ливневых частиц в два с лишним раза больше при соударении частиц космических лучей с атомным ядром вольфрама, чем с атомным ядром алюминия.

Обычно предполагают ⁽²⁾, что число ливневых частиц равно числу генерированных π -мезонов. Следовательно, π -мезонов рождается в каждом столкновении значительно больше в ядрах вольфрама, чем алюминия. Это означает, что π -мезоны генерируются не только при одном столкновении налетающей частицы с нуклоном ядра, но и в последующих столкновениях.

В работе ⁽³⁾ было показано, что вероятность рождения медленных (останавливающихся в фотоэмульсии) π -мезонов в ядрах свинца приблизительно

о в 5—7 раз больше, чем вероятность их рождения в ядрах углерода. Сравнение результатов работы (3) с данными настоящей работы приводит к заключению, что быстрые π -мезоны также генерируются в ядрах вольфрама с большей вероятностью, чем в алюминии, однако вероятности их генерации в этих элементах отличаются лишь в 2 раза. Отсюда следует, что вероятность генерации медленных π -мезонов значительно сильнее зависит от атомного номера расщепляемого ядра, чем вероятность генерации ливневых частиц.

Из этих данных вытекает, что механизм рождения медленных π -мезонов, а также π -мезонов, определяемых как ливневые частицы в звездах с $n_s < 6$, следует объяснить на основе многократно-множественной теории рождения.

Если оценить значение энергии ливнеобразующих частиц по числу тонких и серых следов согласно эмпирическим данным работы (4), то $F_{\min} \approx 10$ Бэв, когда $n_s = 6$. Отсюда мы заключаем, что по крайней мере вплоть до энергии 10 Бэв вероятность образования π -мезонов в вольфраме больше, чем в алюминии.

Согласно данным, полученным на космотроне и бетатроне в области энергии 1 ÷ 6 Бэв средняя множественность почти не зависит от атомного номера ядра-мишени. Возможно, что с увеличением энергии налетающей частицы в генерации мезонов будет принимать участие все большее и большее количество нуклонов ядра-мишени, что приведет к некоторой (по-видимому, не очень сильной) зависимости от атомного номера ядра числа испускаемых мезонов. Однако еще не выяснена область энергии, где статистическая теория Ферми (5) применима для случая соударения нуклона с группой нуклонов.

В области больших энергий в генерации мезонов принимают участие и нуклоны, оказавшиеся на пути налетающей частицы, и только в этом случае справедливо представление (6) о соударении частицы с «трубой» из нуклонов ядра-мишени. Из этих рассуждений следует, что сравнение приведенных данных с теорией множественного процесса рождения мезонов не представляется в настоящее время возможным.

Если предположить, что число ливневых частиц пропорционально среднему числу столкновений налетающей частицы с нуклонами при ее прохождении через ядро, то $\bar{n}_W/\bar{n}_{Al} = (A_W/A_{Al})^{1/3} = 1,9$, что довольно близко к экспериментально наблюдаемому значению. Если в образовании ливневых частиц участвуют еще дельта-нуклоны, то указанное отношение должно быть порядка (7) $2^{(A_W^{1/3} - A_{Al}^{1/3})/1,5} = 3,4$. Приведенный выше экспериментальный результат, следовательно, находится между $(A_W/A_{Al})^{1/3}$ и $2^{(A_W^{1/3} - A_{Al}^{1/3})/1,5}$. Другими словами, $(A_W/A_{Al})^{1/3} \leq (n_W/n_{Al})_{\text{эксп}} < 2^{(A_W^{1/3} - A_{Al}^{1/3})/1,5}$, т.е. в образовании ливневых частиц в звездах с $n_s < 6$ могут в небольшом количестве участвовать и дельта-нуклоны ядра-мишени.

Мы надеемся, что продолжающееся в нашей лаборатории дальнейшее исследование взаимодействия частиц космических лучей с атомными ядрами тяжелых (W) и легких (Al) элементов может дать важные сведения о механизме рождения быстрых π -мезонов (ливневых частиц) в зависимости от атомного номера расщепляемого ядра. При этом мы использовали упомянутую выше методику утопленных нитей, преимущество которой очевидно, особенно для исследования ядерных расщеплений с малым числом ливневых частиц. Она имеет преимущество перед методикой эмульсионной камеры в случае исследования широких ливней, так как при применении последней большинство следов ливневых частиц будут пропущены при просмотре и, следовательно, ускользнут от внимания исследователя. Это связано с тем, что в эмульсионной камере сами лавны находятся по струям тонких следов, а следы частиц, идущих под большим углом к оси струи, фиксируются очень трудно. Кроме того, многие детали ядерного расщепления остаются невыясненными (число черных, серых следов и их состав и др.).

Наряду с выяснением частоты появления ливневых частиц в зависимости от атомного номера ядра, мы исследовали и ряд других задач, дающих важные сведения о механизме ядерных расщеплений частицами космическими лучей.

Например, исследование показало, что энергетический спектр нуклонов отдачи, испускаемых при расщеплении ядер вольфрама, существенно отличается от энергетического

спектра нуклонов отдачи, испускаемых при ядерных расщеплениях алюминия.

Оказалось, что в первом случае преобладают малоэнергичные (ниже 100 Мэв) протоны отдачи; во втором случае — высокоэнергичных (выше 100 Мэв) протонов больше, чем в первом случае, причем полученный результат остается в силе в области очень больших выделений энергии. Следует указать, что такой результат лучше и естественнее объясняется, если предположить индивидуальные и независимые взаимодействия налетающего нуклона нуклонами ядра-мишени.

Сравнивая экспериментальные данные (число звезд, образованных в проволоках из различных элементов), полученные из горных (вблизи Алма-Аты) опытов и из полетов в стратосферу на широтах Москвы, можно сделать вывод, что «прозрачность» (в смысле образования звезд с $N_h \geq 3$) относительно ядер вольфрама ядер атомов алюминия и меди уменьшается с увеличением средней энергии звездообразующих частиц от 60 до 3000 Мэв (средние энергии звездообразующих частиц соответственно на высоте гор и в стратосфере), причем в области

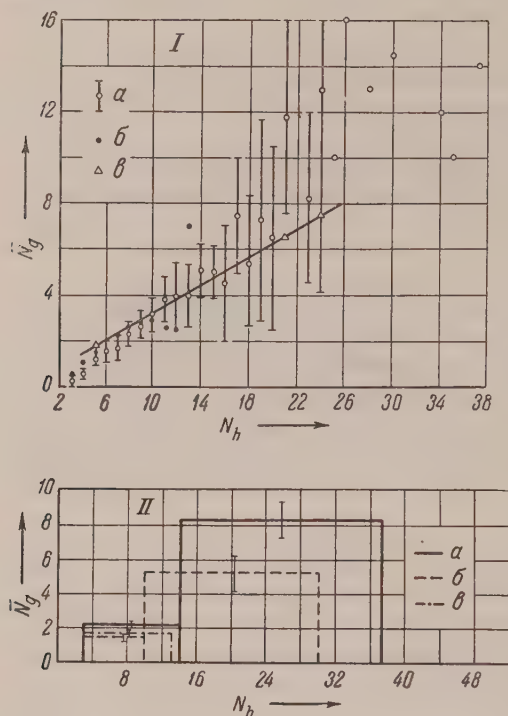


Рис. 1. I — среднее число серых следов (протоны с $E = 30 \div 500$ Мэв) на одну звезду \bar{N}_g в зависимости от числа плотных следов N_h : α — вольфрам; β — алюминий; γ — эмульсия. II — среднее число серых следов \bar{N}_g на одну звезду, соответствующее отдельным интервалам количества плотных следов N_h . Для наглядности звезды подразделены на группы в зависимости от N_h : $3 \div 10$; $10 \div 13$; $13 \div 30$; $30 \div 37$: α — вольфрам, стратосфера; β — вольфрам, горная высота; γ — алюминий, стратосфера

3000 Мэв ядра «непрозрачны». Такой результат не противоречит данным полученным в лаборатории ⁽⁸⁾, при облучении различных элементов протонами, ускоренными вплоть до энергии 1400 Мэв.

Анализ распределения (по лучам) звезд, образованных в различных элементах на высотах гор (4000—4400 м) и распределения звезд, образованных в этих же элементах в стратосфере, приводит к заключению, что число испускаемых при этом быстрых протонов с энергией от 30 до 500 Мэв будет увеличиваться с увеличением атомного номера расщепляемого ядра, а также энергии звездообразующих частиц. Иными словами, число серых следов на одну звезду растет с увеличением энергии звездообразующих частиц сильнее в звездах, образованных в вольфраме, чем в звездах образованных в алюминии (рис. 1). Такой экспериментальный факт лучше согласуется с представлением развития каскадных соударений нуклонов внутри ядра.

В заключение отметим, что данные настоящей работы невозможно непосредственно сравнить с данными других работ, так как использованная здесь методика ранее не применялась для выяснения вопроса зависимости выхода ливневых частиц от атомного номера ядра-мишени.

В заключение автор выражает благодарность чл.-корр. АН СССР Н. Вернову и Н. Л. Григорову за ряд замечаний и дискуссии.

Физико-технический институт
Академии наук КазССР

Поступило
4 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ж. С. Такибаев, ЖЭТФ, **24**, 233 (1953); Изв. АН СССР, сер. физ., **19**, 541 (1955).
U. Camerini, W. Lock, D. Perkins, Progress in Cosmic Ray Physics, Amsterdam, **52**.
³ Д. Каипов, Ж. С. Такибаев, ЖЭТФ, **30**, в. 3, 471 (1956).
⁴ U. Camerini, I. Davies et al., Phil. Mag., **42**, 1241 (1951).
⁵ E. Fermi, Progr. Theor. Phys., **570** (1950).
⁶ С. З. Беленький, Л. Д. Ландау, Усп. физ. наук, **57**, 309 (1955).
И. Л. Розенталь, Д. С. Чернявский, Усп. физ. наук, **52**, 185 (1954).
M. Nedzel, Phys. Rev., **94**, 174 (1954).
⁹ В. П. Желепов, В. И. Сатаров, М. Головин, ДАН, **104**, 717 (1955).
¹⁰ T. Соог, D. A. Hille et al., Phys. Rev., **98**, 369 (1955).

А. Г. КУЛИКОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О ПУЛЬСАЦИИ ПЛАЗМЕННОГО ШНУРА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 22. I 1957)

Задача о пульсации плазменного шнура поставлена в связи с экспериментальными исследованиями искры большой силы тока в газе ⁽¹⁾. Приближенное решение этой задачи дано М. А. Леонтовичем и С. М. Осовцом ⁽²⁾. Здесь предлагается некоторый класс точных решений уравнений магнитной гидродинамики, содержащий, в частности, периодические решения.

Рассмотрим одномерные осесимметрические движения безграничного газа с бесконечной проводимостью. Известные уравнения магнитной гидродинамики в лагранжевых координатах записываются следующим образом:

$$\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{8\pi} \frac{\partial H^2}{\partial r} + \frac{1}{4\pi} \frac{H^2}{r} \right);$$

$$\rho = \rho_0 \frac{r_0}{r} \frac{\partial r_0}{\partial r}; \quad p = p_0 \frac{\rho^\gamma}{\rho_0^\gamma}; \quad H = H_0 \frac{\partial r_0}{\partial r}. \quad (1)$$

Здесь r — текущая координата частицы; r_0 , ρ_0 , p_0 , H_0 — соответственно координата, плотность, давление и магнитная напряженность частицы, при $t = 0$, причем магнитные силовые линии предполагаются замкнутыми концентрическими окружностями.

Первое уравнение выражает ускорение частицы, второе, третье и четвертое представляют законы сохранения массы, энтропии и магнитного потока. В работе найдены все решения с однородной деформацией, т. е. такие, что

$$\frac{r}{r_0} = \mu(t), \quad (2)$$

где μ не зависит от r_0 . При этом

$$v = \frac{\partial r}{\partial t} = r_0 \mu'(t) = r \frac{\mu'(t)}{\mu(t)}, \quad (3)$$

т. е. скорость линейно зависит от радиуса. Эти решения аналогичны решению, полученному Л. И. Седовым ^(3, 4) при отсутствии магнитных сил, которое содержит, так же как и предлагаемое решение, одну произвольную функцию.

Решение дается формулами:

$$\rho = \rho_0 \mu^{-2}; \quad (4)$$

$$p = p_0 \mu^{-2\gamma}; \quad (5)$$

$$H^2 = H_0^2 \mu^{-2}, \quad (6)$$

де ρ_0 — произвольная функция r_0 ;

$$p_0 = A \int_0^{r_0} \rho_0 r_0 dr_0 + N; \quad (7)$$

$$H_0^2 = \frac{8\pi B}{r_0^2} \int_0^{r_0} \rho_0 r_0^3 dr_0 + \frac{M}{r_0^2}. \quad (8)$$

Здесь A , B , N и M — произвольные постоянные. Полагая $r_0 = 0$, получим, что $N \geq 0$ и $M \geq 0$. Знак A совпадает со знаком dp_0/dr_0 . Знак B совпадает со знаком первого слагаемого формулы (8). Из уравнения Максвелла

$$\frac{4\pi}{c} j = \text{rot } H \quad (9)$$

находим, что при $t = 0$ по оси симметрии течет концентрированный ток $= \pm \frac{c}{2} \sqrt{M}$, и, кроме того, во всех остальных точках пространства имеется распределенный ток с плотностью

$$j_0 = \pm \frac{c}{8\pi} \frac{B\varphi'(r_0)}{\sqrt{M+B\varphi(r_0)}}, \quad \text{где } \varphi(r_0) = 8\pi \int_0^{r_0} \rho_0 r_0^3 dr_0.$$

Таким образом, если $B > 0$, то распределенный ток совпадает по направлению с концентрированным током по оси симметрии; если $B < 0$, эти токи противоположны. Если же $M = 0$, т. е. концентрированного тока нет, то B должно быть обязательно положительным.

Для $\mu(t)$ получается дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2 = \frac{A}{\gamma-1} \mu^{2-2\gamma} - 2B \ln \mu + C = f(\mu) \quad (10)$$

— произвольная постоянная), откуда

$$t = \pm \int \frac{d\mu}{\sqrt{f(\mu)}}.$$

Возможны следующие случаи:

1) $A > 0$, $B > 0$. Если $d\mu/dt < 0$ при $t = 0$, то μ становится равной нулю через конечное время, происходит схлопывание, сжатие газа в точку. Если же $d\mu/dt > 0$, то μ сначала достигает своего максимального значения, а затем происходит точно такое же схлопывание. Можно считать, что в момент схлопывания скорость меняется скачком и снова происходит расширение.

2) $A < 0$, $B < 0$. Если $d\mu/dt > 0$ при $t = 0$, то происходит разлет: возрастает до бесконечности при $t \rightarrow \infty$. При этом скорость $d\mu/dt \rightarrow \infty$. Если же $d\mu/dt < 0$ при $t = 0$, то μ сначала достигает своего минимального значения, а затем уже происходит разлет.

3) $A > 0$, $B < 0$. Возможны следующие подслучаи:

а) $f(\mu)$ не имеет корней. Тогда, если $d\mu/dt > 0$ при $t = 0$, то происходит разлет, а если $d\mu/dt < 0$ при $t = 0$, то происходит схлопывание.

б) $f(\mu)$ имеет один двойной корень μ_0 . Тогда возможны лимитационные движения $\mu \rightarrow \mu_0$ при $t \rightarrow \infty$. В противном случае будет разлет или схлопывание, в зависимости от знака $\mu_0 - 1$. Если же $\mu_0 = 1$, то это положение неустойчивого равновесия.

в) $f(\mu)$ имеет два корня, причем 1 не может лежать между ними. Если $1 \leq \mu_1 < \mu_2$, то движение получается качественно такое же, как случае 1). Если же $\mu_1 < \mu_2 \leq 1$, то движение происходит аналогично случаю 2).

4) $A < 0, B > 0$. При этом существуют либо два корня $\mu_1 < 1 < \mu_2$, либо один двойной корень $\mu_1 = \mu_2 = 1$. В случае двойного корня $\mu = 1$ является положением устойчивого равновесия. При $\mu_1 < 1 < \mu_2$ происходит периодические колебания с периодом, зависящим от постоянных A, B и C .

5) $A = 0$ — давление постоянно. Если $B > 0$, то движение происходит аналогично случаю 1). Если $B < 0$, то движение происходит аналогично случаю 2).

6) $B = 0$ — магнитные силы уравниваются. Пусть $A > 0$. Если у $f(\mu)$ существует корень, то движение происходит аналогично случаю 1). Если же корня нет, то при $d\mu/dt > 0$ происходит разлет со скоростью $d\mu/dt \rightarrow \sqrt{C}$, а при $d\mu/dt < 0$ происходит схлопывание. Если $A < 0$, то движение происходит аналогично случаю 2), но $d\mu/dt \rightarrow \sqrt{C}$ при $t \rightarrow \infty$.

Рассмотрим теперь цилиндр конечной длины и конечного радиуса $r_0 = R$. Для того чтобы явление внутри цилиндра описывалось полученным решением, достаточно с торцов поставить проводящие стенки, а боковой его поверхности приложить давление, равное полному давлению изнутри

$$p^*(R, t) = p_0(R) \mu^{-2\gamma} + \frac{1}{8\pi} H_0^2(R) \mu^{-2}.$$

Это давление можно создать поршнем, но можно также создать его внешним электромагнитным полем. Давление электромагнитного поля на поверхность цилиндра можно считать равным $\frac{1}{8\pi} H_v^2$ (H_v — напряженность внешнего поля). Согласно уравнению (9) суммарная сила тока, текущего вдоль цилиндра, должна быть при этом равна

$$I(t) = \frac{c}{2} R \mu H_v = \frac{c}{2} R \sqrt{8\pi p_0(R) \mu^{2-2\gamma} + H_0^2(R)}.$$

В частности, при $p_0(R) = 0$ суммарная сила тока получается постоянной во времени.

Таким образом, для того чтобы явление внутри цилиндра описывалось полученным решением, необходимо к концам цилиндра приложить такое напряжение, чтобы суммарный ток был равен $I(t)$. Такое напряжение всегда можно приложить, и оно легко может быть вычислено. При этом ток, который течет внутри цилиндра, не зависит от приложенного напряжения, а находится из уравнений магнитной гидродинамики. Приложенное же напряжение влияет только на величину поверхностного тока.

Рассмотрим теперь баланс энергии. Работа внешних сил

$$\begin{aligned} 2\pi R^2 p^*(\mu) \mu d\mu = 2\pi R^2 \left(\mu^{1-2\gamma} A \int_0^R \rho_0 r_0 dr_0 + \mu^{1-2\gamma} N + \right. \\ \left. + \mu^{-1} \frac{B}{R^2} \int_0^R \rho_0 r_0^3 dr_0 + \mu^{-1} \frac{8\pi M}{R^2} \right) d\mu \end{aligned} \quad (1)$$

расходуется на увеличение внутренней энергии и на создание кинетической энергии. Последнее слагаемое в этой формуле не зависит от R , т. е. происходит перекачка энергии к оси симметрии, где при $M \neq 0$ энергия бесконечна. Первые три слагаемых стремятся к нулю при $R \rightarrow 0$, следо-

льно, энергия, соответствующая этим слагаемым, втекающая через границу, распределяется по всей массе жидкости. Из формулы (6) видно, что магнитная энергия, содержащаяся в частице, остается постоянной. Поэтому можно считать, что третье слагаемое идет целиком на увеличение кинетической энергии, второе — целиком на увеличение внутренней энергии газа, а первое идет частично на увеличение кинетической энергии и частично — на увеличение внутренней энергии газа. При схлопывании внешние силы производят над цилиндром бесконечную работу, причем каждое слагаемое формулы (11) бесконечно. При разлете магнитные силы (два последних слагаемых) совершают также бесконечную работу, которая производится за счет бесконечной энергии в центре. В случае колебаний работа, совершаемая поверхностью цилиндра, конечна.

Решение, которое получено в этой работе, легко обобщается на случай, когда магнитные силовые линии являются винтовыми линиями. В этом случае в правую часть равенства (1) добавится член $-\frac{1}{8\pi\rho}\frac{\partial H_z^2}{\partial r}$, где H_z — компонента магнитного поля, параллельная оси симметрии, H в этом уравнении будет означать компоненту магнитного поля, перпендикулярную оси симметрии. При этом к формулам (4), (5), (6), (7), (8) добавятся формулы

$$H_z^2 = H_{z0}^2 \mu^{-4}, \quad (6')$$

$$H_{z0} = 8\pi D \int_0^{r_0} \rho_0 r_0 dr_0 + L \quad (8')$$

D и L — произвольные постоянные), а вместо уравнения (10) получим:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)^2 = \frac{A}{\gamma-1} \mu^{2-2\gamma} - 2B \ln \mu - D\mu^{-2} + C. \quad (10')$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Арцимович, А. М. Андрианов, О. А. Базилевская, Ю. Г. Грохоров, Н. В. Филипов, Атомная энергия, № 3 (1956). ² М. А. Леонтович, С. М. Осовец, Атомная энергия, № 3 (1956). ³ Л. И. Седов, ДАН, 90, № 5, 35 (1953). ⁴ Л. И. Седов, Методы размерности и подобия в механике, М., 1954, стр. 237.

И. М. ЯВОРСКАЯ

КОЛЕБАНИЯ БЕСКОНЕЧНОГО ГАЗОВОГО ЦИЛИНДРА С СОБСТВЕННОЙ ГРАВИТАЦИЕЙ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 1 IV 1957)

Рассмотрим одномерные неустановившиеся движения газа, которые можно связать с проблемами движения космических масс, находящихся под действием магнитных полей. В качестве основного предположения примем, что электропроводность газа настолько велика, что магнитные силовые линии можно практически считать «вмороженными» в среду. Далее мы рассмотрим задачи о радиальных движениях газа с цилиндрической симметрией под действием сил ньютоновского тяготения и внутреннего магнитного поля. Мы исследуем движения газа, когда скорость линейно зависит от расстояния от оси симметрии. Движения подобного типа изучались ранее в работах Л. И. Седова ^(1, 2), М. С. Лидова ⁽³⁾ и А. Г. Куликовского ⁽⁴⁾.

1. Предположим, что внутреннее магнитное поле направлено вдоль оси симметрии. Такая задача о радиальных колебаниях малой амплитуды в линейной постановке рассматривалась Чандрасекаром и Ферми ⁽⁵⁾ в связи с исследованием проблем гравитационной устойчивости.

В этом случае система уравнений движения в цилиндрических координатах имеет форму ⁽⁴⁾

$$\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{2Gm}{r} - \frac{1}{8\pi\rho} \frac{\partial H^2}{\partial r}; \quad (1)$$

$$\rho = \rho_0(r_0) \frac{r_0}{r} \frac{\partial r_0}{\partial r}; \quad p = p_0(r_0) \frac{\rho_0^\gamma}{\rho^\gamma};$$

$$m = m_0 = 2\pi \int_0^{r_0} \rho_0(r_0) r_0 dr_0; \quad H = H_0(r_0) \frac{r_0}{r} \frac{\partial r_0}{\partial r},$$

где t — время; r_0 — лагранжева координата, остальные обозначения ясны из уравнений.

Изучим точное частное решение системы (1), имеющее вид:

$$r = r_0 \mu(t); \quad v = r_0 \mu'(t) = r \frac{\mu'(t)}{\mu(t)};$$

$$\rho = \rho_0 \mu^{-2}(t); \quad p = p_0(r_0) \mu^{-2\gamma}(t); \quad H^2 = H_0^2(r_0) \mu^{-4}(t),$$

причем функция $\mu(t)$ удовлетворяет уравнению

$$t = \pm \int \frac{d\mu}{V f(\mu)},$$

где

$$f(\mu) = \frac{A}{\gamma-1} \frac{1}{\mu^{2(\gamma-1)}} + \frac{B}{\mu^2} - 2C \ln \mu + D;$$

$$A = \frac{1}{\rho_0 r_0} \frac{\partial p_0}{\partial r_0}; \quad B = \frac{1}{8\pi \rho_0 r_0} \frac{\partial H_0^2}{\partial r_0}; \quad C = \frac{2Gm_0}{r_0^2}.$$

откуда немедленно следует, что

$$\rho_0 = \text{const}; \quad p_0 = \frac{A\rho_0 r_0^2}{2} + \bar{p}; \quad H_0^2 = 4\pi B\rho_0 r_0^2 + \bar{H}^2. \quad (*)$$

Очевидно, что всегда $C > 0$. Если не учитывать силы гравитации, то $C = 0$. В зависимости от различных значений величин A , B , C и D движение газа будет различным.

Отметим все возможные случаи:

I. Градиенты давления и напряженности магнитного поля в начальный момент положительны ($A > 0$; $B > 0$).

Функция $f(\mu)$ имеет корень $\mu_1 > 1$; $f'(\mu) < 0$.

а) Если $(dr/dt)_{t=0} < 0$, то происходит сжатие газа в точку за некоторый промежуток времени.

б) При $(dr/dt)_{t=0} > 0$ газ расширяется до некоторого максимального объема, при этом скорость его обращается в нуль и под действием сил начинается обратное движение газа к центру (рис. 1 I). Можно представить себе, что с возрастанием времени газ снова начинает расширяться и процесс повторяется, т. е. имеют место периодические пульсации газа.

II. Градиент напряженности магнитного поля отрицателен ($A \neq 0$; $B < 0$; $\gamma < 2$). При $\gamma > 2$ определяющим является знак A .

$f(\mu)$ имеют корни $\mu_1 < 1$ и $\mu_2 > 1$. Движение газа представляет собой периодические колебания. Период колебаний зависит от значений A , B , C и D . В частном случае $f(\mu)$ может иметь двойной корень $\mu_1 = \mu_2 = 1$. Это значит, что в начальный момент на газ не действуют никакие силы ($A + B + C = 0$) и начальная скорость равна нулю ($\frac{A}{\gamma-1} + B + D = 0$).

Как видно из рис. 1 II, это положение устойчивого равновесия.

III. Градиент давления отрицателен ($A < 0$), градиент напряженности магнитного поля положителен ($B > 0$).

Если $f(\mu)$ имеет корень $\mu < 1$, то движение аналогично случаю II, в остальных случаях аналогично случаю I.

IV. Магнитное поле постоянно ($B = 0$).

Тогда при $A > 0$ ($dp_0/dr_0 > 0$) движение аналогично случаю I, при $A < 0$ ($dp_0/dr_0 < 0$) аналогично случаю II.

V. Давление газа в начальный момент постоянно.

Случай полностью аналогичен предыдущему с заменой A на B .

VI. Магнитное поле постоянно, силы гравитации отсутствуют.

Этот случай совпадает со случаем отсутствия массовых сил⁽¹⁾.

VII. Отсутствуют силы гравитации ($C = 0$).

В этом случае одно из ограничительных условий $\rho_0 = \text{const}$ отпадает, решение имеет более общий вид и зависит от произвольной функции $\rho_0(r_0)$.

а) При $A \neq 0$; $B > 0$; $D > 0$ в зависимости от знака $\left|\frac{dr}{dt}\right|_{t=0}$ и расположения корней $f(\mu)$ имеет место либо сжатие газа в точку, либо разлет.

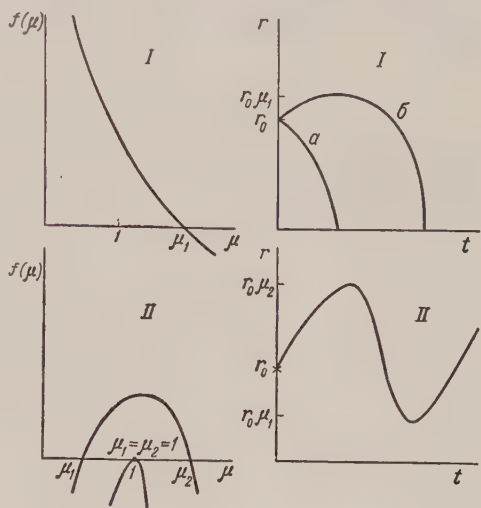


Рис. 1. Вид функции $f(\mu)$ и закон движения частицы газа в случаях I и II

б) При $A \neq 0$, $B > 0$; $D < 0$ сжатие газа за конечный промежуток времени.

в) $A < 0$; $B < 0$; $D > 0$ — разлет газа с конечной скоростью на бесконечности.

г) $A > 0$; $B < 0$; $D < 0$ — движение представляет собой периодические колебания.

д) $A > 0$; $B < 0$; $D > 0$ — полный разлет.

VIII. Давление и напряженность магнитного поля постоянны ($A = 0$, $B = 0$).

Движение газа аналогично случаю I.

На основе предыдущего исследования видим, что при наличии сил гравитации и магнитного поля, направленного вдоль оси симметрии, и при начальных распределениях типа (*) разлет газовой конфигурации невозможен.

2. Остановимся еще на случае, когда магнитные силовые линии являются замкнутыми концентрическими окружностями.

Уравнения движения в этом случае отличаются от уравнений, приведенных в работе А. Г. Куликовского (⁴), лишь наличием члена, учитывающего гравитационные силы. Но решение системы искомого типа будет иметь более частный вид, а именно:

$$r = r_0 \mu(t); \quad \rho = \rho_0 \mu^{-2}(t);$$

$$p = p_0(r_0) \mu^{-2\gamma}(t); \quad H^2 = H_0^2(r_0) \mu^{-2}(t),$$

где
$$\rho_0 = \text{const}; \quad \rho_0 = \frac{A \rho_0 r_0^2}{r} + \bar{p}; \quad H_0^2 = 2\pi B \rho_0 r_0^2 + \frac{\bar{H}^2}{r_0^2};$$

$$t = \pm \int \frac{d\mu}{V \bar{f}(\mu)}; \quad C = 2\pi G \rho_0;$$

$$\bar{f}(\mu) = \frac{A}{\gamma-1} \frac{1}{\mu^{2(\gamma-1)}} - 2B \ln \mu - 2C \ln \mu + D, \quad (**)$$

т. е. решение от произвольной функции зависеть не будет. Второй и третий члены в уравнении (**) могут быть объединены заменой B на $B' = B + C$.

Таким образом, для движений рассматриваемого типа действие гравитационных сил равносильно изменению градиента напряженности магнитного поля. Все исследования, проведенные в работе (⁴), остаются справедливыми с учетом замены B на B' . В этом случае при $B' < 0$ и при наличии гравитационных сил полный разлет газовой конфигурации оказывается возможным.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1954. ² Л. И. Седов, ДАН, 90, № 5 (1953). ³ М. Л. Лидов, ДАН, 97, № 3 (1954). ⁴ А. Г. Куликовский, ДАН, 114, № 5 (1957). ⁵ С. Чандрасекар, Е. Ферми, Проблемы современной физики, № 2, 108 (1954).

Г. Н. ПЕТРОВ и Р. С. ПЕТРОВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРЬ НА ФИЛЬТРАЦИЮ И ИСПАРЕНИЕ
ПО ВОДНОМУ БАЛАНСУ НА ПРИМЕРЕ ДОМАШКИНСКОГО
ВОДОХРАНИЛИЩА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 25 X 1956)

Потери на испарение из водохранилищ принято определять умножением площади зеркала на слой испарения, подсчитанный по одной из эмпирических формул или определенный по наблюдениям на испарительных бассейнах, часто исправляемым редуционным коэффициентом (¹⁻³). Этот коэффициент вводится для того, чтобы учесть различия в условиях испарения: малого бассейна, находящегося под сильным воздействием окружающей суши, и водохранилища, создающего свой местный климат. Тогда потери на фильтрацию определяются по разности между общими потерями на испарение (^{4, 5}). Сопоставление испарения, подсчитанного по формулам, с данными фактических наблюдений на испарительных бассейнах показало, что расхождение между ними может находиться в пределах от +60 до —80% (⁶). Объясняется это местными особенностями установки испарителя микроклиматом, продолжительностью и интенсивностью солнечной радиации и т. д. Следовательно, формулы не пригодны для определения потерь на испарение и требуют уточнения. Для уточнения расчетов необходимо также выяснить распределение скоростей ветра над водохранилищем в зависимости от рельефа окружающей местности, направления ветра, расположения лесных полос, горизонта воды и т. д.

Потери на испарение из водохранилищ по сравнению с испарителями увеличиваются, так как испарение происходит не только с водного зеркала, но также: а) с окружающих частей ложа, покрытых илом темного цвета, которые сильно прогреваются и непрерывно увлажняются по капиллярам; б) транспирацией наземной травяной растительностью, покрывающей просыхающие участки ложа; эта растительность забирает воду из глубоких горизонтов, пополняемых по призме растекания и по капиллярам; в) транспирацией водной растительностью, испаряющая способность которой в 3—6 раз выше, чем водной поверхности (⁶). Кроме того, на водохранилищах испарение увеличивается вследствие: 1) высокой прогреваемости воды за счет пониженной ее прозрачности (коллоидные наносы, цветение, планктон и т. д.); 2) увеличение водной поверхности при волнении, когда снос паров ветром происходит не с проекции, а с действительной поверхности (²); 3) механического отрыва капель с гребней волн. Поэтому потери на испарение из водохранилищ, определенные по формулам или по наблюдениям испарителей, часто являются преуменьшенными, и при воднобалансовых расчетах преувеличиваются потери на фильтрацию.

Более достоверные результаты получают при непосредственном определении потерь на фильтрацию по уменьшению объема водохранилища за зимний период с момента перехода температуры через ноль осенью и до начала половодья. Для Домашкинского водохранилища, по данным Управления Бузулукских оросительных систем, сведения о фильтрации в ложе водохранилища и в обход сооружений приведены в табл. 1.

Между месячным размером фильтрации и зимними горизонтами водо-хранилища отмечена зависимость, которая в полулогарифмическом масштабе прямолинейна (рис. 1) и допускает экстраполяцию. Для этой зависимости

Таблица 1

Год	Горизонты водо-хранилища		Объем к началу пред-дующей зимы, тыс. м³	Начальный объем до весеннего наводка тыс. м³	Фильтрация за вре-мя зимы, тыс. м³	Продолжительность зимнего периода, мес.	Фильтрация за 1 ме-сяц зимы, тыс. м³
	к началу пред-шеств. зимы	к началу по-ловодья					
1938	84,41	84,36	2427	2338	89	4,60	19,4
1939	82,87	82,78	869	832	37	4,53	8,16
1940	84,25	84,20	2158	2090	68	4,47	15,2
1941	84,95	84,88	3246	3113	133	4,81	27,8
1942	88,63	88,60	14114	13820	294	5,38	54,7
1943	85,90	85,82	5200	5000	200	4,81	41,6
1944	84,88	84,81	3128	3010	118	5,27	22,4
1945	85,45	85,40	4152	4050	102	5,06	20,6
1946	85,41	85,35	4070	3950	120	5,20	23,1
1947	85,87	85,81	5139	4990	144	4,30	33,6
1948	85,07	85,00	3443	3322	121	4,30	28,2
1949	84,72	84,62	2367	2730	137	4,90	28,2
1950	83,93	83,85	1847	1770	77	5,00	15,4
1951	86,29	86,10	5973	5694	279	4,30	64,9
1952	84,08	83,98	1941	1898	43	5,40	7,96
1953	82,69	82,54	725	670	55	4,90	11,22
1954	86,50	86,35	6690	6293	397	5,50	72,1

по 17 годам наблюдений получен коэффициент корреляции $0,860 \pm 0,043$, и при исключе-нии 4 точек, распо-ложенных за пределами четырехкратной ошибки он равен $0,959 \pm 0,015$. Высокое значение коэф-фициента позволило счи-тать зависимость функ-циональной, и объем фильтрации для каждо-го месяца определен по уравнению регрессии. Полученные результаты пересчитаны в слой фильтрации и в слой фильтрации, приведен-ный к метру средней глубины водохранили-ща. Последняя величина

является показателем интенсивности фильтрации (рис. 2), которая за 18 лет эксплуатации сохраняется на практически неизменном уровне.

Постоянство интенсивности фильтрации при наличии заиления (средний слой 35 см предельный от 0 до 3 м) не согласуется с рас-пространенным мнением (?) о зату-хании фильтрации по мере заиления. Для Домашкинского водохра-нилища это объясняется:

1. Геологическим строением ложа, основанием которого служит зеленовато-серая, слабо песчанистая, плотная, с блестя-щим раковистым изломом акча-гыльская глина с прослойками кварцевого песка. Эта глина пере-крыта сыроватыми отложениями, представляющими разнородную толщу песков галечника, супесей тонких глин, которые покрыты желто-бурыми суглинками делю-вия различной мощности. Скорость фильтрации не зависит от разно-родных по механическому составу покровных отложений, а опреде-ляется акчагыльскими глинами, имеющими сплошное распростра-нение. Скорость фильтрации ме-няется от 0,0003 до 0,003 м/сутки, в зависимости от напора, при из-менении слоя фильтрации от 0,01 до 0,09 м/месяц. Вследствие низ-ких скоростей фильтрации илистые и коллоидальные наносы не в

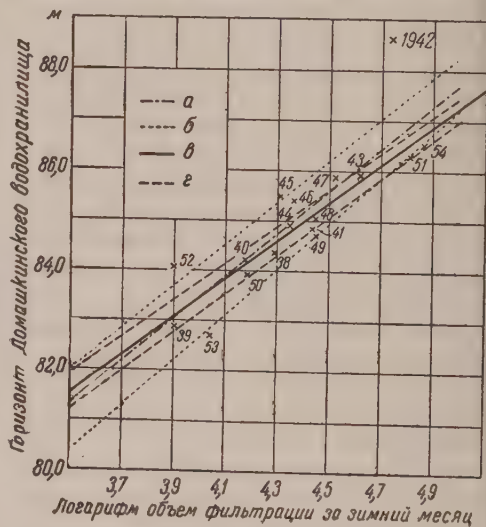


Рис. 1. Зависимость объема фильтрации от горизонта воды Домашкинского водохранилища; а — линия коррелятивной связи для всех 17 лет наблюдений; б — пределы допустимых отклонений (при четырехкратной средней ошибки); в — линия коррелятивной связи для 13 лет за исключением 1942, 1945, 1952 и 1953 гг., имеющих отклонение выше предель-ной ошибки; г — пределы допустимых отк-ло-нений для второй коррелятивной связи. Циф-ры при точках — годы наблюдений.

остоянии закупорить мельчайшие поры делювиальных и сыртовых отложений.

2. Глубоким залеганием уровня грунтовых вод, которые имеют постоянный отток по наклону стратиграфических горизонтов и не создают подпора инфильтрационному потоку.

3. В условиях жаркого лета обильно увлажняемые продукты заилиения под влиянием интенсивного развития злаковой растительности превращаются в аллювиальные черноземы, обладающие ореховатой структурой и вытекающими инфильтрационными свойствами.

4. В пределах горизонта постоянного затопления преобладающие в наносах коллоидальные частицы коагулируются в рыхлые, сильно влагоемкие отложения, не препятствующие фильтрации.

Годовой объем фильтрации определен суммированием фильтрации каждого месяца, а из водного баланса вычислена величина потерь на испарение (табл. 2).

Таблица 2

Водный баланс Домашкинского водохранилища

Годы	Объем весен- него стока ¹	Объем лет- них осад- ков на площадь зеркала ²	Объем вы- нужденно- го сброса из водо- хранили- ща ³	Расход во- ды на оро- шение ⁴	Остаток воды к на- чалу па- водка ⁵	Суммарные потери на фильтра- цию и ис- парение ⁶	В том числе		Слой фильтра- ции, мм ⁶ за год
							потери на фильт- рацию ⁷	потери на ис- парение (по раз- ности)	
тыс. куб. метров									
1937	5300	296	—	2000	2338	1258	216	1042	133
1938	6483	405	—	6214	832	2180	301	1911	179
1939	9149	227	—	6331	2090	1787	369	1391	194
1940	9495	537	—	6234	3113	2775	620	2129	251
1941	24950	1928	8113	3550	13820	4508	2698	1199	588
1942	8430	488	9770	3950	9000	4018	1360	3217	383
1943	7024	310	—	7638	3010	1686	626	1117	248
1944	3590	358	—	1811	4050	1097	435	633	212
1945	3315	610	—	3060	3950	965	495	474	226
1946	25700	741	18635	3510	4990	3256	778	2451	281
1947	30290	846	26180	4661	3322	1963	911	1101	304
1948	21917	505	14547	5730	2730	2737	495	2258	223
1949	17600	539	7630	9058	1770	2411	649	1783	249
1950	12508	648	250	7462	5694	1520	894	514	303
1951	13168	445	3527	10380	1898	3502	918	2693	304
1952	5220	305	—	4650	670	2103	259	1869	166
1953	15903	831	—	8273	6293	2838	1034	1615	320
1954	9151	712	2200	6386	4354	3216	869	2554	301

Примечания: 1. Не включен объем меженного стока. По данным Домашкинской балансовой станции последний составил в 1939 г. 268 тыс. м³ и в 1940 г. 289 тыс. м³. Во все прочие годы измерения меженного стока не производились. Объем весеннего стока принят по данным управления Бузулукских оросительных систем (УБОС), кроме 1947 г., для которого после проверки приняты данные И. С. Косина⁽⁸⁾.

² Объем вычисляется по месячной сумме осадков ст. Бузулук жел. дор., а за годы их отсутствия (1943 г. и V—VI 1944 г.) по ст. Бузулук оп. поле и среднемесячному горизонту водохранилища за время конца весеннего половодья по 1 ноября.

³ Данные УБОС.

⁴ Данные получены по водному балансу водохранилища.

⁵ Объемы подсчитаны по графику рис. 1 для средних горизонтов каждого месяца и просуммированы за весь год; объемы фильтрации зависят от площади, по которой она происходит, и от действующего напора, а поэтому объемы нельзя использовать для характеристики изменения фильтрации во времени.

⁶ Годовая сумма ежемесячных слоев фильтрации в миллиметрах, которая зависит от действующего напора (средняя глубина водохранилища) и поэтому не может служить для вывода об изменении фильтрации во времени.

Правильность определения объема потерь на испарение подтверждается соответствием с фактическим испарением по ст. Куйбышев⁽⁹⁾, для которой режим ветра и дефицит влажности хорошо согласуется со ст. Бузулук жел. дор. Для сухих лет полные потери на испарение с водохранилища на 10% выше исчисленных по испарителю и площади зеркала, а для влажных лет на 50% ниже, что объясняется влиянием растительности.

Выводы

1. Потери на испарение, определяемые по формулам и наблюдениям на испарительных бассейнах, не дают правильного представления об объеме действительных потерь на испарение из водохранилищ и обычно их преуменьшают.

2. Расчеты потерь по водному балансу водохранилищ более надежны.

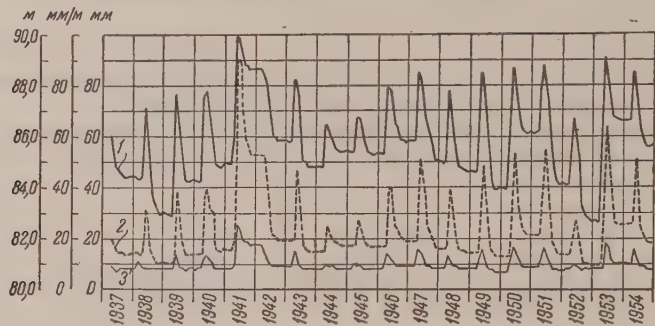


Рис. 2. График режима среднеемсячных горизонтов и слоя фильтрации Домашкинского водохранилища: а — линия колебания среднеемсячных горизонтов водохранилища в метрах; б — линия колебания среднеемсячного слоя фильтрации в мм/м (объем фильтрации, деленный на площадь зеркала); в — линия изменения интенсивности фильтрации в мм/м-месяц (среднеемсячный слой фильтрации, деленный на среднюю глубину водохранилища)

3. Потери на фильтрацию следует определять по изменению горизонтов воды водохранилищ в зимний период. Для получения этих данных организации, эксплуатирующие пруды и водохранилища, должны установить систематические наблюдения за колебаниями горизонтов.

4. Необходимо провести обследование прудов и водохранилищ, находящихся в различных физико-географических условиях, для уточнения испаряющих поверхностей и их роли в общем размере потерь.

Отдел энергетики и водного хозяйства
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Давыдов, Тр. НИУ ГУГМС, сер. IV, в. 12 (1944). ² Б. Д. Зайков, Тр. ГГИ, в. 21(75) (1949). ³ А. П. Браславский, З. А. Викулина, Нормы испарения с поверхности водохранилищ, 1954. ⁴ М. Г. Калтагова, Борьба с потерями воды на фильтрацию, М. 1955. ⁵ И. П. Грибанов, Я. М. Пашенков, Водоемы и их использование для орошения, М. 1954. ⁶ В. И. Кузнецов, Тр. ГГИ, в. 46(100) (1953). ⁷ И. А. Кузник, Гидротехнич. строит., № 10 (1947). ⁸ И. С. Костин, Гидротехника и мелиорация, № 3, (1953). ⁹ Г. Н. Петров, Р. С. Петрова, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. энергетики и водного хозяйства, 1 (1957).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. Б. АБДУЛЛАЕВ и М. И. АЛИЕВ

ВЛИЯНИЕ ЙОДА НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СЕЛЕНА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 17 I 1957)

Теплопроводность селена как аморфной, так и кристаллической модификаций исследована рядом авторов. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе для теплопроводности аморфного селена получили значение $4 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град., для мелкокристаллического селена $2,6 \cdot 10^{-3}$ кал/см·сек·град (¹, ²). По другим данным (³) теплопроводность селена имеет значения: при 28° $0,000566 \pm 0,00001$ кал/см·сек·град., при 46° $(0,000525 \pm 0,000003)$ кал/см·сек·град.

Влияние различных примесей на теплопроводность селена не изучено. Примесь йода сильно влияет на электрические свойства селена, увеличивая его электропроводность в сотни и тысячи раз, можно ожидать, что она оказывает влияние и на теплопроводность селена.

Для исследования влияния примеси йода на теплопроводность селена мы изготовили смеси их, содержащие 0,069; 0,103; 0,243; 0,534; 0,777; 0,923; 1,257; 1,385% J. Количество примеси йода определялось колориметрическим методом при помощи саморегистрирующего спектрофотометра СФ-2М. При настирании закристаллизованной смеси в бензоле йод полностью выделяется и окрашивает раствор. Сравнивая полученный окрашенный раствор со стандартными растворами йода в бензоле, определяем по их оптическим плотностям количество примеси йода в селене. Из смесей были изготовлены образцы цилиндрической формы с диаметром основания 20 мм высотой $5 \div 9$ мм.

Теплопроводность полученных образцов измерялась при стационарном режиме с помощью разработанного Х. И. Амирхановым (^{4,5}) прибора с храным кольцом, имеющего чувствительный полупроводниковый термодатчик. Приведенные ниже данные о теплопроводности аморфных и кристаллических образцов относятся к температуре $25 \div 27^\circ$.

На рис. 1 представлены результаты измерения теплопроводности аморфного селена, содержащего различные количества примеси йода.

Кристаллизацию образцов произвели при температуре 214° . На рис. 2 дана зависимость теплопроводности кристаллического селена от количества примеси йода.

Из рис. 1 и 2 вытекает, что зависимость теплопроводности как аморфного, так и кристаллического селена от содержания примеси йода носит одинаковый характер. Различие в значениях теплопроводности селена, полученных разными авторами, по-видимому, связано с тем, что для своих исследований они пользовались селеном различной степени чистоты (мы пользовались селеном чистоты 99,994%).

Как известно, некоторые закономерности, связанные с механизмом теплопроводности полупроводников, можно объяснить введением гипотезы распространения и рассеяния фононов.

В аморфном селене цепи атомов расположены беспорядочно. При его кристаллизации образуются упорядоченные микрокристаллические области, что ведет к уменьшению концентрации дефектов, являющихся центрами

рассеяния, поэтому увеличивается длина свободного пробега фононов, уменьшается частота рассеяния фононов и степень ангармоничности колебаний. Следовательно, при кристаллизации теплопроводность селена растет.

Интересно отметить, что теплоемкость кристаллического селена меньше, чем аморфного. Произведенные нами измерения показали, что теплоемкость как аморфных, так и кристаллических образцов селена не зависит

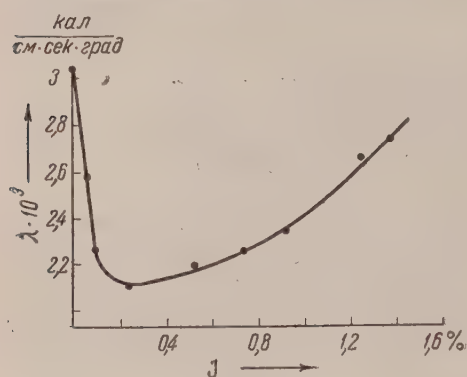


Рис. 1

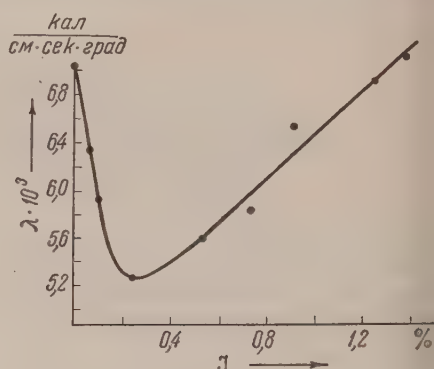


Рис. 2

от количества йода в рассматриваемой области концентраций примесей. Для аморфных образцов теплоемкость равна в среднем 0,118 кал/г·град, а для кристаллических образцов 0,0701 кал/г·град.

Примеси йода, по-видимому, ведут к возрастанию концентрации центров рассеяния фононов и создают места теплового сопротивления. С увеличением количества примесных атомов растет число мест нарушения и рассеивающих центров, поэтому теплопроводность селена уменьшается и достигает минимума. При еще большем увеличении примесей атомы йода начинают располагаться в местах нарушений и искажений, и наступает рекомбинация атомов йода в молекулы. Это ведет к ослаблению рассеяния фононов, уменьшению степени ангармоничности колебаний, т. е. к росту теплопроводности селена.

Институт физики и математики
Академии наук АзербССР

Поступило
24 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖТФ, 22, в. 12 (1952). ² А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954. ³ А. В. Куртнер, Е. К. Млышев, ЖТФ, 13, в. 11—12 (1943). ⁴ Х. И. Амирханов, Изв. АН АзербССР, в. 1, № 4 (1946). ⁵ Х. И. Амирханов, Изв. АН АзербССР, № 4 (1949).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. П. ПАВЛОВ и Г. В. ВИНОГРАДОВ

**НОВЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПЛАСТИЧНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 15 I 1957)

В результате ранее выполненных работ (¹⁻³) были выяснены основные особенности упруго-прочностных свойств пластичных дисперсных систем типа смазок, застывших масел, концентрированных паст глин и т. д. При исследовании этих систем по методу непрерывно возрастающих нагрузок (¹) получаются кривые зависимости напряжений сдвига τ от деформаций γ , которые во многих случаях имеют резко выраженный максимум. Соответствующее ему наивысшее значение τ характеризует (¹) предел сдвиговой прочности $\tau_{пч}$. Было установлено, что при данном составе и способе приготовления системы на форму кривых $\tau(\gamma)$ и на значение величины $\tau_{пч}$ основное влияние оказывают вязкость дисперсионной среды и релаксационная способность структурного каркаса. С повышением вязкости дисперсионной среды максимумы на кривых $\tau(\gamma)$ смещаются в сторону высоких значений γ , выполаживаются и исчезают, кривые $\tau(\gamma)$ становятся монотонными. В этих условиях достаточно резко выраженные максимумы на кривых $\tau(\gamma)$ часто удается получить только при низких или очень низких скоростях деформации. Вследствие малой склонности структурного каркаса рассматриваемых систем к релаксации изменение скорости их деформирования D в несколько тысяч раз изменяет $\tau_{пч}$ всего в 2—3 раза (при низких вязкостях дисперсионных сред).

Обычно определяемые значения $\tau_{пч}$ включают не только сопротивление разрушению структурного каркаса, но и сопутствующее этому процессу вязкое сопротивление относительного перемещения элементов структурного каркаса. При достаточно сильном снижении скоростей деформаций должны быть достигнуты значения $\tau_{пч}$, которые совершенно не будут от них зависеть. Это соответствует определению прочности структурного каркаса вне влияния процесса течения. Будем называть найденное таким образом предельное значение $\tau_{пч}$ пределом текучести $\tau_{тч}$. Для рассматриваемых систем $\tau_{тч} = (\tau_{пч})_{D \rightarrow 0}$. Отыскание $\tau_{тч}$ открывает возможность определения того, о какой мере обычно находимые значения $\tau_{пч}$ зависят от вязкого течения разрушаемого каркаса и как влияет температура на $\tau_{тч}$, т. е. на связь между частицами дисперсной фазы, образующими структурный каркас. Решение задачи определения $\tau_{тч}$ требует определения $\tau_{пч}$ при очень низких скоростях деформаций, т. е. в очень широком диапазоне их изменения. Попутно следовало изучить влияние жесткости нагружающего устройства на пределы прочности пластичных дисперсных систем. Для изучения механизма течения структурированных дисперсных систем большой интерес представляет определение их модулей сдвига при наличии установившегося и неустановившегося потоков. Пластичные дисперсные системы вследствие хрупкости их структурного каркаса дают небольшие деформации, что затрудняет изучение у них релаксационных процессов. Ввиду отсутствия опубликованных данных по этому вопросу значительный интерес представляла

разработка метода изучения релаксации у рассматриваемых слабо релаксирующих тел.

Принципиальная схема ротационного эластовискозиметра, снабженного жестким динамометром (обычно его можно считать абсолютно жестким) и предназначенного для решения перечисленных выше задач, представлена на рис. 1. Испытуемый материал заполняет зазор между сердечником 1 и наружным цилиндром 2 эластовискозиметра. В зависимости от радиуса R и ширины зазора могут быть реализованы различные степени однородности напряженного состояния. К наружному цилиндру 2 прикреплен рычаг 3, связанный в точке A с жестким динамометром 4.

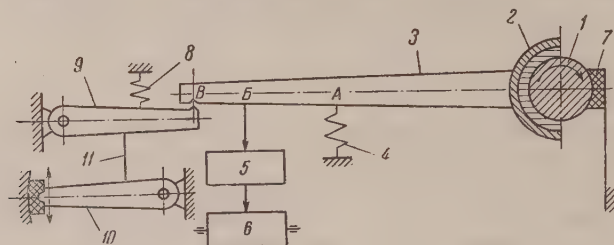


Рис. 1. Принципиальная схема эластовискозиметра с жестким динамометром и устройствами для изучения релаксационных процессов и определения моделей сдвига пластичных систем при их медленном деформировании

и со специальным рычажно-оптическим устройством 5. Линейные смещения цилиндра 2 в точке B оказываются увеличенными в 20—40 раз. С помощью устройства 5 они увеличиваются еще примерно в 3000 раз и фиксируются фоторегистрирующей камерой 6. Жесткий динамометр представляет собой сменные упругие балочки, работающие на изгиб, каждая из которых рассчитана на определенный диапазон измеряемых усилий. Линейная деформация этих упругих элементов, соответствующая всему диапазону измеряемых усилий, составляет несколько десятков микрон. Рассматриваемый прибор с коаксиальными цилиндрами может быть использован также как ротационный вискозиметр. В этом случае сердечнику 1 задаются различные постоянные скорости вращения. При мгновенной остановке сердечника с помощью тормозного устройства 7, учитывая применение жесткого динамометра, по малым перемещениям рычага 3 можно определять протекание процесса релаксации в материале. Остановка сердечника может быть осуществлена как при установившемся его вращении, так и в процессе непрерывного повышения напряжений сдвига (в опытах определения $\tau_{пч}$ и $\tau_{тч}$ и т. д.).

Левая сторона схемы на рис. 1 показывает ту часть установки, которая дает возможность определять модули сдвига испытуемого материала как в статике, так и в условиях течения. Это достигается быстрым дополнительным нагружением образца. Пружиной 8 задается определенное усилие на шарнирно закрепленный рычаг 9, который посредством гибкой тяги 11 удерживается в крайнем нижнем положении заторможенным рычагом 10. Быстрым вращением рычага 9 вокруг его шарнира, рычаг 3 нагружается (разгружается) в точке B необходимой силой за сотые доли секунды. Эта сила при включенном тормозе 7 одновременно вызывает деформацию динамометра 4 и испытуемого тела.

Центральной частью описываемой установки служит ротационный прибор, показанный в правой части рис. 2. Здесь корпус 1 и сердечник 2, вращающийся на прецизионных подшипниках, образуют концентри-

ский зазор, который заполняется испытуемым веществом. В описываемом варианте длина, внутренний диаметр рабочей части корпуса 1 и величина радиального зазора равны, соответственно: 50; 8,50; 0,85 мм. Микрошероховатость рабочих поверхностей вискозиметра обеспечивается нанесением рифлений вдоль образующей цилиндрической поверхности прорезчика и использованием перфорированной тонкостенной втулки, вставляемой внутрь корпуса. Исследуемой системой заполняют полость, откуда ее подают в указанный зазор при помощи миниатюрного поршневого пресса поршеньком 4, связанным с гайкой 5, которая при вращении навинчивается на корпус пресса. О заполнении зазора судят по выходу материала в полость 6, для просмотра которой имеются закрываемые винтами отверстия 7.

В левой части рис. 2 показано, что ротационный прибор А через многоступенчатый редуктор Б связан с синхронным электромотором В. Скорость вращения n сердечника может изменяться в 10^{10} раз. Мягкие динамометры Г представляют собой упругие нити. Их верхний конец жестко закрепляется в штативе, нижний конец заделывается в шкив, имеющий шкалу и вращающийся на прецизионных шарикоподшипниках. Моменты на шкив и торсион передаются с корпуса эластовискозиметра при помощи мягкой нити, которая закрепляется в верхней части корпуса ротационного прибора. Жесткость использовавшихся динамометров типа балочек и нитей в общем изменялись в 10^6 раз. Аппаратура пригодна для работы в области температур от -60 до $+100^\circ$ при напряжениях сдвига от 0,2 до 500 Г/см^2 с веществами, имеющими вязкость выше 1 пуаза.

В данной работе описываются результаты определения $\tau_{пч}$ и $\tau_{тч}$ пластичных смазок — жирного солидола и смазки ОИ-54. Солидол представлял собой продукт, описанный ранее (2). Результаты опытов даны на рис. 3, из которого видно, что

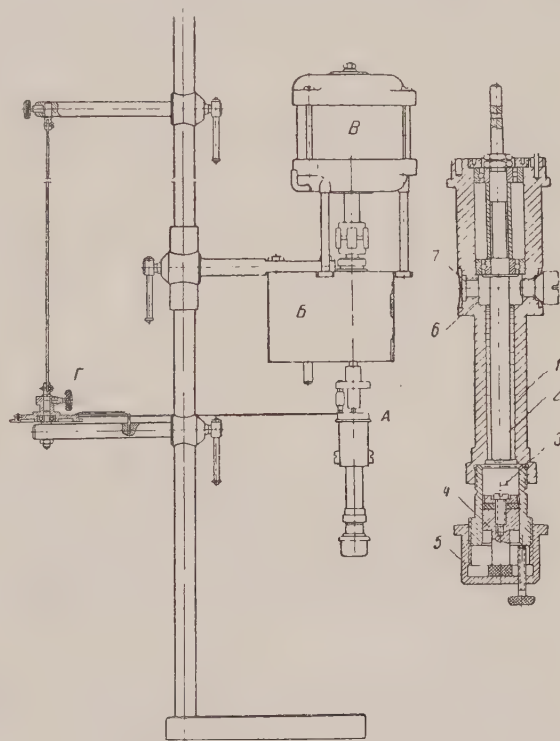


Рис. 2. Эластовискозиметр с мягким (торсионным) динамометром

при значительном снижении n величина $\tau_{пч}$ становится не зависящей от n . Это соответствует достижению $\tau_{тч}$, так как сопротивление деформированию перестает зависеть от скорости деформации, т. е. от вязкого сопротивления. Зависимость $\tau_{пч}$ от n определяется, прежде всего, температурой — вязкостью дисперсионной среды (при данном загустителе и при постоянной его загущающей способности). Температурам, при которых величина вязкости дисперсионной среды невелика, соответствует незначительная зависимость $\tau_{пч}$ от n . Поэтому $\tau_{пч}$ можно считать константой, характеризующей реологические свойства материала. Отношение $\tau_{тч}$ при двух температурах для смазок совершенно различной природы — величина постоянная, что соответ-

вует одинаковому влиянию температуры на прочность их структурного каркаса и говорит о том, что как в случае мыльных, так и углеводородных псевдогелей силы, вызывающие образование структурного каркаса, имеют одинаковую природу. Жесткость динамометров, изменявшаяся в рассматриваемых опытах в $1,2 \cdot 10^5$ раз (чему в некоторых работах¹ придается особое значение⁽⁴⁾), сама по себе в случае пластичных слабых релаксирующих систем на $\tau_{тн}$ и $\tau_{пч}$ заметно не сказывается. При достаточно низких n в условиях определения $\tau_{тн}$ и $\tau_{пч}$ исключительно сильно

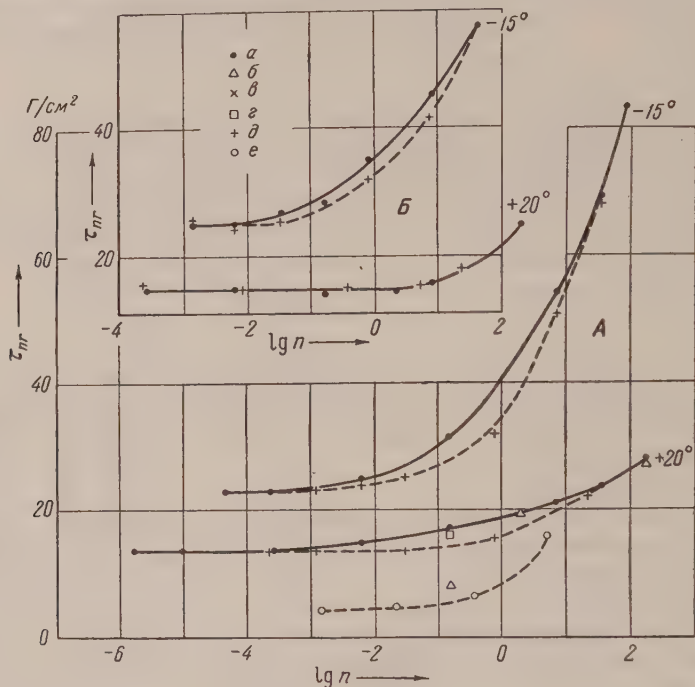


Рис. 3. Зависимость предела прочности солидола (А) и смазки ГОИ-54 (Б) от скорости вращения (об/мин) сердечника эласто-вискозиметра; а — рифленый сердечник, жесткий динамометр с модулем $C = 2,1 \cdot 10^5$, б — то же, полированный сердечник; в — рифленый сердечник, $C = 9 \cdot 10^4$ (совпадает с г); г — то же, $C = 1,8 \cdot 10^6$; д — рифленый сердечник, мягкий динамометр, $C = 15 \text{ Г} \cdot \text{см} \cdot \text{рад}^{-1}$; е — то же, полированный сердечник

проявляется пристенный эффект, даже на тех системах, на которых вискозиметрически при не слишком малых скоростях деформаций он не обнаруживается. В противоположность ранее опубликованным исследованиям⁽¹⁻³⁾, из данной работы вытекает, что значения $\tau_{пч}$, определяемые в очень широком диапазоне изменения n , по величине максимума на кривых $\tau(\dot{\gamma})$ не находятся в простой зависимости от скорости деформаций

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Виноградов, К. И. Климов, ДАН, 57, 911; 58, 1677 (1947); 71, 30 (1950); ЖТФ, 18, 355 (1948); Колл. журн., 15, 371 (1953). ² Г. В. Виноградов, М. М. Гвоздев, ДАН, 86, 341 (1952). ³ Г. В. Виноградов, В. Г. Лебедев, В. А. Протодьяконов, Колл. журн., 18, 633 (1956). ⁴ Н. В. Михайлов, Колл. журн., 17, 68 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. В. СПИВАК, А. И. КРОХИНА, Т. В. ЯВОРСКАЯ и Ю. А. ДУРАСОВА

ТРАВЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 24 I 1957)

В данной работе показано, что при бомбардировке поверхности диэлектрика газовыми ионами возможно формирование геометрически-правильных фигур травления, отражающих кристаллическую структуру объекта. Бомбардировка положительными ионами велась в разряде низкого давления. Изучалось воздействие ионов неона как на кристаллические, так и на аморфные диэлектрики.

В предшествующей работе ⁽¹⁾ было показано, что ионная бомбардировка стекла выявляет их кремнеземный скелет. Известно также, что фигуры травления кристаллических диэлектриков обычно получаются химическим путем ⁽²⁾. Причем химическое травление поверхности кварца, соответствующей различным кристаллографическим направлениям, вызывает появление различных фигур травления ⁽³⁾.

Было, однако, интересно выяснить, каково воздействие ионной бомбардировки на диэлектрики, которые обладают четко выраженной кристаллической структурой. Для металлов, подвергнутых ионной бомбардировке, ранее был изучен механизм формирования рельефа на монокристаллической и поликристаллической поверхности и установлена связь между этим рельефом и кристаллической структурой ⁽⁴⁾.

Эксперименты производились в двухэлектродной трубке тлеющего разряда на тщательно отполированных образцах, находившихся в хорошем контакте с металлическим катодом трубки.

В экспериментах со стеклами ⁽¹⁾ электрический и тепловой контакт диэлектрика с катодом осуществлялся благодаря тому, что на поверхность стекла накладывались тонкие никелевые полоски толщиной 0,1—0,2 мм с расстоянием 1 мм друг от друга. Однако при этом производится также интенсивное распыление металла, покрывающего тонкой пленкой диэлектрик. Эту пленку нужно было тем или иным способом удалять (в частности химическим путем, что далеко не всегда допустимо).

В данной работе использовался катод другой конструкции, при применении которого не происходило загрязнения поверхности диэлектрика пленкой металла. При разработке конструкции катода мы воспользовались тем обстоятельством, что катодное распыление пропорционально плотности ионного тока ⁽⁵⁾ и осаждение пленки металла меньше в тех местах, где плотность тока больше.

Поэтому, если создать на поверхности диэлектрика плотность тока большую, чем на соседних местах металла, то диэлектрик не запыляется металлом. Такое преимущественное распыление диэлектрика по сравнению с металлом можно осуществить, если создать периодический ход потенциала так, чтобы участкам распыляемого диэлектрика соответствовали впадины на потенциальной кривой.

Сформированные таким образом «микролинзы» повышают локальную плотность электронного и ионного тока на соответствующих местах диэлектрика ⁽⁴⁾.

Таким образом изменение методики ионного травления позволило ликвидировать оседание распыленного металла на поверхность диэлектриков и ускорить процесс ионного травления. В качестве кристаллических диэлектриков были использованы: кварц, исландский шпат, каменная соль сегнетовой соли. Наряду с этим было проведено ионное травление янтаря и плексигласа—аморфных диэлектриков, для которых трудно предположить наличие такого «скелета», как у стекла.

Ионное травление разных диэлектриков велось при различных режимах разряда, так как для создания фигур травления необходимы определенная плотность тока и величина напряжения, ускоряющего ионы. Особенно тщательно приходилось подбирать режим ионного травления для янтаря и плексигласа, поверхности которых при воздействии ионами легко плавятся. Наиболее оптимальным для ионного травления плексигласа и янтаря оказался режим: $I = 2\text{--}2,5 \text{ ма/см}^2$, $V = 1,5 \text{ кв}$ и $t = 2\text{--}3$ часа. При этом поверхности янтаря и плексигласа были равномерно разрушены и фигуры разрушения не характеризовались какой-либо преимущественной геометрией. Для ионного травления кварца мы использовали образцы Z-среза; при этом фигуры травления получались в виде четко выраженных треугольников. Для сравнения мы использовали фигуры химического травления Z-среза кварца.

Из всех исследованных диэлектриков наиболее трудным объектом оказался кварц: на его поверхности при помощи ионной бомбардировки долгое время не удавалось выявить кристаллическую структуру. После ионного травления при режимах: $I = 5 \text{ ма/см}^2$, $V = 2 \text{ кв}$, $t = 15 \text{ час.}$ и $I = 5 \text{ ма/см}^2$, $V = 3\text{--}4 \text{ кв}$, $t = 12 \text{ час.}$ на поверхностях кварца обнаруживались при помощи оптического микроскопа фигуры травления, типичные не для кристаллического тела, а для стекла. При еще более сильных режимах травления наблюдалась картина типичная для стекла в виде ячеистой сетки (рис. 1 а). Объяснить этот факт можно тем, что в разряде при данных режимах кварц на поверхности под влиянием ионной бомбардировки переходит в стеклообразную модификацию. Это подтверждается тем, что подбором режимов ионного травления удалось получить другие фигуры травления, отражающие кристаллическую структуру кварца (рис. 1 б).

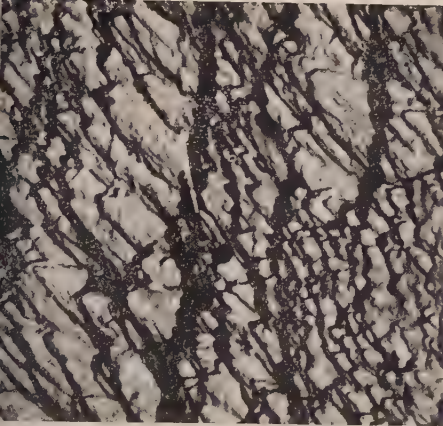
Для плоскости {100} каменной соли характерны фигуры химического травления в виде кубов. Именно такие фигуры (рис. 3 а) травления были получены на образцах каменной соли при режиме травления ионами $I = 1 \text{ ма/см}^2$, $V = 2 \text{ кв}$, $\rho = 8 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, $t = 8 \text{ час.}$ Очень четкая картина ионного травления наблюдается на поверхности исландского шпата. Она равномерна на большой площади, ярко выражена и хорошо отражает кристаллическую структуру образца. Ионное травление по плоскости ромбоэдра получено для исландского шпата при режиме ионного травления $I = 5 \text{ ма/см}^2$, $V = 2 \text{ кв}$, $t = 15 \text{ час.}$ (рис. 3 б, в).

Для выявления при помощи ионной бомбардировки фигур травления сегнетовой соли оказалось необходимым очень тщательно выбрать режим ионного воздействия на образец. Сегнетовая соль в составе которой имеется четыре молекулы воды, под воздействием ионов легко обезвоживалась, и поверхность образца покрывалась порошкообразным налетом. От этого явления удалось избавиться за счет интенсивного охлаждения образца. На микрофотографии рис. 2 видны регулярные фигуры ионного травления сегнетовой соли, отражающие ее кристаллическую структуру.

Итак, методом ионной бомбардировки удастся выявить фигуры травления на поверхности различных диэлектриков, которые отображают симметрию плоскости среза данного кристалла. Эти возможности показаны на таких диэлектриках, как сегнетовая соль, температура плавления которой $50\text{--}70^\circ$, и кварц и кальцит с температурами плавления соответственно 1400 и 1350° . Надо думать, что с помощью ионов газового разряда можно получить фигуры травления поверхностей и других диэлектрических ве-



a



b

Рис. 1

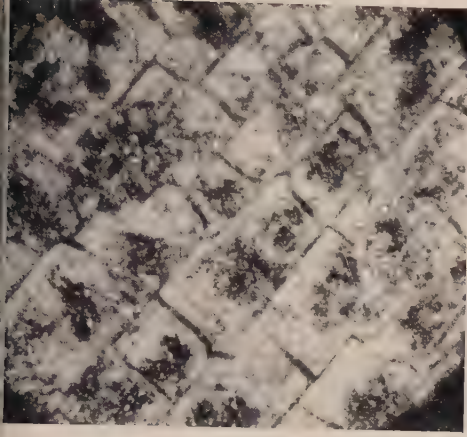
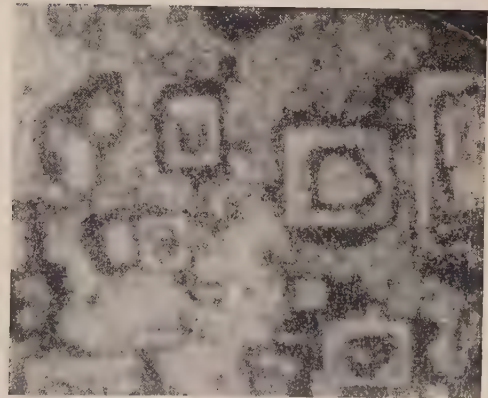


Рис. 3



a



b

Рис. 2



b

Рис. 1. а — Фигуры ионного травления кварца при $V = 3,9$ кв, $t = 42$ час, $700\times$. Структура стеклообразованния. б — Электронная микрофотография травленного ионами пьезокварца при $V = 2$ кв, $I = 4,5$ ма/см², $t = 54$ часа, $15000\times$. Выявлена кристаллическая структура.

Рис. 2. Фигуры ионного травления. а — NaCl, плоскость {100} при $I = 1$ ма/см², $V = 2$ кв, $t = 8$ час; $400\times$; б — CaCO₃ при $I = 5$ ма/см², $V = 2$ кв, $t = 15$ час, $400\times$; в — CaCO₃ при $I = 5$ ма/см², $V = 2$ кв, $t = 15$ час, $1400\times$.

Рис. 3. Фигуры ионного травления сегнетовой соли, выявленные с помощью газового разряда. $300\times$

ств. Однако для каждого диэлектрика необходим определенный режим воздействия ионами.

Так же как и в случае металлов, режим газового разряда при травлении диэлектриков существенно зависит от температуры плавления исследуемых веществ. Температура образца, естественно, зависит еще от плотности ионного тока. При больших плотностях тока возникает не травление, а плавление образца.

Получение фигур травления на диэлектриках может служить методом восстановления симметрии грани кристалла, значительно более простым и в некоторых случаях более надежным по сравнению с другими методами. Авторы выражают благодарность академику А. В. Шубникову за ряд ценных указаний и И. С. Желудеву за консультацию и практическую помощь по сегнетоэлектрикам.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. В. Спивак, А. И. Крохина, Л. В. Лазарева, ДАН, **104**, 579 (1955).
² Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, 1954. ³ А. В. Шубников, Кварц и его применение, Изд. АН СССР, 1940. ⁴ Г. В. Спивак, В. Е. Юрасова, И. Н. Прилепина, Е. К. Правдина, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, № 10 (1956). ⁵ A. V. Hippel, App. d. Phys., **81**, 1067 (1926).

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и А. А. ЖДАНОВ

СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОАЛЮМОСИЛОКСАНОВ

РЕАКЦИЯ ОБМЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НАТРОВЫХ СОЛЕЙ АЛКИЛСИЛАНТРИОЛОВ И ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

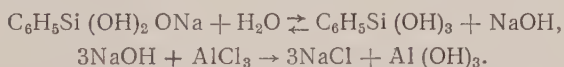
В литературе известны способы получения полимеров, содержащих в основной цепи наряду с атомами кремния и кислорода также атомы металлов (1). Так, например, описаны способы получения полиорганосилоксанов (2), полиорганотитаносилоксанов и полиорганоловосилоксанов (3). Эти полимеры были синтезированы реакцией совместного гидролиза галогенных или алкоксильных производных соответствующих металлов и алкил- или арилгалосилоксанов.

В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу изучить реакцию взаимодействия натровых солей алкилсилантриолов и хлористого алюминия.

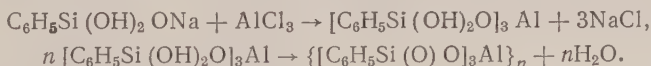
Как известно, натровые соли алкилсилантриолов по своим свойствам подобны солям слабых органических кислот. Следует ожидать, что при взаимодействии этих солей с хлористым алюминием будет иметь место реакция обменного разложения по схеме:



Образование полиорганосилоксанов по реакции (A) будет во многом определяться условиями проведения процесса. Если в реакционной среде присутствует в значительном количестве вода, процесс должен быть направлен в сторону образования гидрата окиси алюминия:

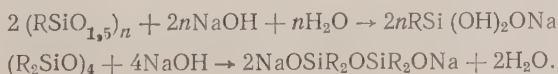


Безводная среда должна способствовать протеканию процесса по схеме (A), так как из всех четырех компонентов, находящихся в системе, первые три растворимы в органических растворителях, а хлористый натрий не растворим. Наши исследования показали, что при взаимодействии хлористого алюминия с натровыми солями фенилсилантриола, этилсилантриола и двунатриевой солью 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилтрисилоксана происходит образование полиорганосилоксанов по схеме:



Полученные полимеры представляют собой твердые хрупкие стеклоподобные вещества, растворимые в бензоле, спирте, ацетоне. При испарении растворов на твердых поверхностях образуются прозрачные пленки.

Использованные нами для реакции обменного разложения натровые соли алкилсилантриолов были синтезированы действием эквимолекулярного количества едкого натра на полиорганосилоксаны по схеме:



Натровые соли алкилсилантриолов представляют собой твердые кристаллические вещества, содержащие кристаллизационную воду. Количество воды зависит от условий перекристаллизации, характера примененного при перекристаллизации растворителя и способа сушки соли. В зависимости от количества кристаллизационной воды эти вещества растворяются в спирте и ацетоне.

Экспериментальная часть

Натриевая соль фенилсилантриола. Раствор 10 (0,5 мол.) фенилтрихлорсилана в 100 мл эфира гидролизовался смесью 200 мл воды и 100 мл эфира. После гидролиза органический слой был отделен, промыт, высушен сульфатом натрия, и серный эфир был отогнан на водяной бане. Полученный полимер сушился при 60—80° в термостате, после чего к нему было прибавлено 100 мл 20% раствора едкого натра в этиловом спирте. При смешении наблюдалось разогревание смеси до 67° с одновременным полным растворением полимера в спиртовом растворе щелочи. После растворения спирт был отогнан сначала на водяной бане, и твердый остаток высушивался под вакуумом до температуры 70° при 25 мм. Сухой продукт был перекристаллизован из ацетона, содержащего 2% воды. Выпавшие игольчатые кристаллы промывались холодным сухим ацетоном, высушивались на воздухе в течение 12 час. и затем в термостате при 45—50° до полного удаления ацетона. Полученная соль содержала 11,50% Na и имела состав $C_6H_5Si(OH)_2ONa \cdot 1,37H_2O$.

Найдено %: C 35,52; H 4,88; Na 11,50; Si 14,92
Вычислено %: C 35,52; H 4,86; Na 11,34; Si 13,83

Двунариевая соль 1,3-диокситетраметилдисилоксана. 37 г (0,125 мол.) октаметилциклотетрасилоксана и раствор 20 г (0,5 мол.) едкого натра в 50 мл метилового спирта перемешивались при 40° в течение 3 час. По окончании перемешивания спирт и не вступивший в реакцию октаметилциклотетрасилоксан были отогнаны, и твердый остаток сушился в сушильном шкафу при 130—150°. Полученный белый гигроскопичный порошок суспензировался в двойном (по весу) количестве сухого ацетона, к суспензии добавлялась вода из расчета 4 молекулы воды на 1 молекулу соли и смесь доводилась до кипения. Нерастворившаяся часть быстро отфильтровывалась, раствор охлаждался, и к нему приливался равный объем бензола. Выпавшие игольчатые кристаллы соли сушились на воздухе до полного удаления растворителя. Полученная соль содержала 16,81% Na и имела состав $NaOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa \cdot 4H_2O$.

Найдено %: C 17,26; H 6,89; Si 20,44; Na 16,81
Вычислено %: C 17,02; H 7,14; Si 19,87; Na 16,29

Натриевая соль этилсилантриола. Была получена по методике, описанной выше для натровой соли фенилсилантриола. Соль перекристаллизовывалась из этилового спирта.

Найдено %: Na 13,68
 $C_2H_5Si(OH)_2ONa \cdot 2H_2O$. Вычислено %: Na 13,92

Натриевая соль 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилтрисилоксана была получена по методике, описанной выше для натриевой соли 1,3-диокситетраметилдисилоксана, из 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилциклотрисилоксана и едкого натра. Для реакций был использован неперекристаллизованный продукт.

Найдено %: Na 9,41
 $NaO[Si(C_6H_5)(CH_3)O]_3Na$. Вычислено %: Na 9,77

Реакция натриевой соли фенилсилантриола с хлористым алюминием. 0,075 моля натриевой соли фенилсилантриола было растворено в 130 мл этилового спирта. К полученному раствору при перемешивании добавлялся раствор 0,025 моля хлористого алюминия в 35 мл спирта. Сразу после введения раствора хлористого алюминия в реакционной смеси начал выпадать осадок, количество которого постепенно увеличивалось. После 10 час. нагревания с обратным холодильником на кипящей водяной бане реакционная масса еще имела слабо-щелочную реакцию. Для полной нейтрализации щелочи в реакционную смесь было введено еще небольшое количество спиртового раствора хлористого алюминия, и выделившийся хлористый натрий был отфильтрован. Всего было собрано 3,63 г осадка, который содержал 94,01% хлористого натрия, что соответствует выходу 77,8% теории. От фильтрата был отогнан спирт, причем в процессе отгонки выпало еще небольшое количество хлористого натрия, который был также отфильтрован. После полного удаления спирта (конце под вакуумом) в остатке была получена твердая хрупкая смола, растворимая в органических растворителях.

Найдено %: Si 18,35; Al 7,27;
для полимера с элементарным звеном формулы $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{O})\text{O}]_3\text{Al}$ вычислено Si и Al, соответственно, 19,20 и 6,15%.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с вычисленными данными.

Реакция натриевой соли этилсилантриола с хлористым алюминием. Реакция проводилась по методике, описанной выше для натриевой соли фенилсилантриола. Для реакции был взят раствор 0,15 моля соли в 225 мл спирта и раствор 0,05 моля хлористого алюминия в 75 мл спирта. При реакции было получено 7,58 г хлористого натрия, что соответствует выходу 86,43% теории. После отгонки спирта было получено 9,35 г бесцветной, хрупкой растворимой в органических растворителях смолы, выход которой составил 63,53% теории.

Найдено %: C 24,45; H 5,79; Si 27,43; Al 8,68
для полимера с элементарным звеном формулы $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{O})\text{O}]_3\text{Al}$ вычисленно C, H, Si, Al, соответственно, 24,48; 5,14, 28,60 и 9,16%.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с вычисленными данными.

Реакция натриевой соли 1,3,5-трифенил-1,3,5-триэтилтрисилоксана с хлористым алюминием. Реакция проводилась по методике, описанной выше. Для реакции был взят раствор 0,05 моля соли в 90 мл спирта и раствор 0,05 моля хлористого алюминия в 60 г спирта. При реакции было получено 5,38 г хлористого натрия, что соответствует выходу 92,1% теории. После отгонки спирта было получено 20,31 г полимера (83,42% теории).

Найдено %: C 37,60; H 5,40; Si 21,47; Al 8,84; Cl 1,49

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Андрианов, Авт. свид. 71115, 15 II 1947. ² К. А. Андрианов, А. Жданов, Т. Н. Ганина, Сообщ. Всесоюз. хим. общ. им. Менделеева, № 3, 2 (1955). ³ К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СР, ОХН, 1956, № 7, 798.

Академик А. А. БАЛАНДИН

ОСНОВЫ ХИМИИ ФЕРМЕНТОВ И АНТИМЕТАБОЛИТОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

1. Ферменты — коллоидные, микрогетерогенные катализаторы; теория катализа применялась к ним на разных стадиях своего развития. Ниже показывается, что мультиплетная теория ⁽¹⁾ способна объяснить особенно характерные свойства ферментов — их высокую избирательность и активность. Применяя мультиплетную теорию, следует прежде всего выделить в реакционной ее индексную группу, т. е. те атомы, которые реагируют и, следовательно, соприкасаются с атомами катализатора (в последовательности, найденной изотопными методами ⁽¹⁾). В табл. 1 даны типы ферментов и их индексы; из нее видно, что большинство ферментативных реакций имеет дублетный или триплетный индекс и что обычно разным типам ферментов соответствуют разные индексы. В индексах — С отличается от =С, и потому индексы, например, для эстеразы и карбогидразы различны. Индексы табл. 1 естественно укладываются в мультиплетную классификацию, с которой, таким образом, находится в соответствии классификация, принятая ⁽²⁾ в ферментологии. Классификация по индексам позволяет местами улучшить существующую классификацию, например, аспартаза с ее индексом $\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{N} \end{smallmatrix}$ должна быть включена из числа амидаз с их индексом $\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} & \text{N} \end{smallmatrix}$. При дегидразах отщепляемые Н восстанавливают другую молекулу, например индиго, и реакции являются триплетными, как и распад H_2O_2 .

Способы рассмотрения в мультиплетной теории и в химии ферментов называются аналогичными; индексы табл. 1 соответствуют активным группам субстратов в химии ферментов или же фармакодинамическим группам; в них участвуют главные валентности.

2. В каждый тип с одинаковым индексом входит до десятка ферментов с более узкой избирательностью; это происходит вследствие влияния внешних деконских заместителей (см. пп. 3—4).

3. Как и в катализе, в ферментативных реакциях заместители влияют на энергии реагирующих связей, находящихся в индексе. Так, введение метильной группы рядом с группой $>\text{C}=\text{O}$ повышает энергию этой связи на 7 ккал. Из уравнений мультиплетной теории следует, что, если связь $>\text{C}=\text{O}$ находится в индексе, а при нем вместо CH_3 является заместитель Н, и при этом энергия связи С с катализатором не меняется, то энергия образования мультиплетного комплекса уменьшается на 7 ккал, а энергия активации реакции — на $\frac{3}{4} \cdot 7 = 5,2$ ккал. Тогда, согласно уравнению Аррениуса, константа скорости реакции возрастает в 4680 раз при 37° (lg 4680 = 5200/4,57 (273 + 37)). Энергетическое влияние заместителей состоит в действии смещения электронов на энергию связи в индексе.

4. Более тонкую настройку дает структурное соответствие заместителей. На это указывает гетерогенный катализ оптически деятельных веществ. Комплекс дублетной индексной группы по своей симметрии неактивен оптически, между тем оптически активный катализатор, отложенный на оптически активном носителе (например, металл — кварц), избирательно ус

яет реакцию одного оптического антипода из их смеси⁽³⁾. Отсюда мы делаем вывод, что асимметрическое воздействие катализатора или фермента сосредоточено не в реагирующей группе — индекса, а во внеиндексных заместителях — при их наложении на носитель рядом с активным центром вследствие молекулярной адсорбции. С этим согласуется заключение Клабуновского и Патрикеева, что стадия адсорбции диссимметрична, а стадия катализа симметрична⁽³⁾.

Таблица 1

Типы ферментов и их индексы *			
1. Эстеразы, например	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	холинэстераза, $\begin{array}{c} \text{P} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	фосфатазы, $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ сульфатазы.
2. Карбогидразы, например	$\begin{array}{c} -\text{C} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	мальтаза.	3. Ферменты угле-
одного обмена, например	$\begin{array}{c} -\text{C} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	(C) — фосфорилаза. (P) —	4. Нуклеазы, напри-
ер $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$ нуклеозидазы.		5. Амидазы, например $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$ уреазы.	6. Протеолити-
ческие ферменты, например	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	(O) = пепсин.	7. Окислительные фер-
менты, содержащие Fe, например	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	каталаза, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	пероксидаза, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array}$ оксидаза диоксималениновой кислоты (сложный индекс)		цитохром C.	8. Окислительные ферменты, содержащие Si, например $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ и т. д.
риозиназа. 9. Дегидразы $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{A} \\ \text{B} \end{array}$ H.		10. Ферменты, восстанавливаю-	
ие цитохром C. 11. Желтые ферменты $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{A} \\ \text{B} \end{array}$ H.		12. Нуклеиндеза-	
иназы, например $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$ и т. д., гуаназа.		13. Различные оксидазы, напри-	
ер $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array}$ липоксидаза, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ дегидраза жирных кислот.		14. Десмолазы,	
пример $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array}$ декарбоксилаза, $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ угольная ангидраза.		15. Гидратазы и му-	
азы, например $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array}$ фумараза, $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{S} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ коглиоксалаза.			

* Точки — связи. В дублетной реакции две вертикальные связи переходят в две горизонтальные. В скобках помещены некоторые характерные заместители.

Для того чтобы такое наложение заместителей с их большими вандерваальсовыми атомными радиусами было возможно, нужно, чтобы находилась достаточная выемка рядом с активным центром, на котором атомы индекса имеют меньшие валентно-химические радиусы. Существование подобных выемок подтверждается при изучении каталитической дегидрогенизации молекул сложной формы — несимм. дифенилэтана, различных вторичных спиртов — и гидрирования производных триптицена.

Природа выемок выясняется из того, что носитель, апофермент — молекулярный, белковый кристалл. В молекулярном кристалле молекулы входят в наиболее плотной упаковке, так что выступы одной молекулы входят в углубления соседней, удерживаясь вандерваальсовыми силами, также водородными связями, причем связующий водород не занимает много места. Если на поверхности вынуть одну молекулу, то образуется выемка, в наиболее возможной степени (в точках соприкосновения) повторяющая форму вынутой молекулы. В такую выемку может поместиться молекула другого сорта, входящая в выемку, часть которой одинакова или близка по форме к вынутой. Такой поверхностный изоморфизм напоминает таксию⁽⁴⁾ (ориентированное срастание кристаллов двух веществ), но отличается от нее тем, что благодаря свободному вращению вокруг связей

С — С и других молекула в выемке на поверхности может принять другую форму, чем требуется для построения новой твердой фазы при эпитаксии.

В катализе металлами при высоких температурах внеиндексные заместители ориентированы перпендикулярно к поверхности катализатора, а над окисными катализаторами, когда возможна Н-связь, углеродные цепи заместителей располагаются параллельно поверхности (ср. опыты по дегидрогенизации спиртов на окисном хромовом катализаторе и адсорбции спиртов алюмосиликатами).

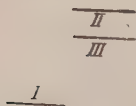
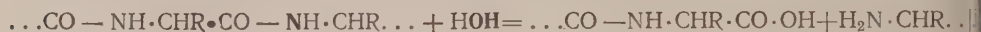


Рис. 1

На рис. 1 дана схема уровней энергии молекул в растворе (I), молекул на активном центре без адсорбции внеиндексных заместителей на носителе (II) и то же, но с адсорбцией последних на носителе (III). Энергетический барьер I — II больше, чем I — III, отчего в I — II реакция ускоряется. Если адсорбируемые внеиндексные заместители не совсем укладываются в свою выемку на поверхности, то, вследствие увеличения расстояния между молекулами, теплота адсорбции II — III уменьшается. Скорость реакции будет всего больше, когда разность уровней II — III будет максимальной, что происходит, когда адсорбированная часть молекулы как раз входит в выемку. Данная модель объясняет в принципе высокую избирательность ферментов. Примером последней может служить способность катепсина I селезенки действовать на аминокислоты, гидролизовать пептидные цепи по схеме:



(жирным шрифтом выделены атомы индексной группы), только при условии, чтобы R было $\text{HO} \langle \text{---} \rangle \text{CH}_2 -$ или $\langle \text{---} \rangle \text{CH}_2 -$. Уреаза проводит гидролиз карбамида, но не бутилкарбамида — группа C_4H_9 не способна поместиться там, где помещается Н.

При уточнении теории следует учесть возможность движения ориентированно-адсорбированных молекул (совокупность которых напоминает поверхность жидкий кристалл) вдоль поверхности.

За долгие годы естественного отбора в химии ферментов установилось особенно точное структурное соответствие между апоферментами и заместителями.

В гомогенном катализе молекула исходного вещества может образовать такое молекулярное соединение с катализатором, что молекулы того и другого в комплексе соприкасаются не только реагирующими атомами, но и другими. Так объясняется большая скорость реакции одного из антиподов с соответствующим оптически-активным катализатором.

Молекулярная адсорбция заместителей при индексе — поверхностный изоморфизм — дает также объяснение особенно большой скорости ферментативных реакций. Молекула удерживается на поверхности фермента в требуемом для реакции положении (энтропийный фактор). Адсорбция внеиндексных заместителей уменьшает энергетический барьер реакции и величину теплоты адсорбции (энергетический фактор). Оценивая энергию Н-связи в 7 ккал (в среднем) из расчета, подобного приведенному выше, находим ускорение реакции в 4680 раз. Молекулы, адсорбированные внеиндексными группами, оказываются сильнее прижатыми своими индексными атомами к активным центрам катализатора-фермента, что подобно действию высокого давления.

Пример промежуточного комплекса дан на рис. 2. В нем субстрат (I) белковая часть фермента (II) и кофермент (III) должны соприкасаться между собой, хорошо подходя друг к другу выступами против выемок. На рис. для простоты все атомы взяты одинаковыми и не делается различия между валентно-химическими и вандерваальсовыми радиусами. Так мультиплетная теория объясняет принцип Фишера «ключ — замок».

Я. Б. БЛЮМБЕРГ

О САДКЕ ГАЛИТА В КАРАБОГАЗ-ГОЛЕ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 12 XI 1956)

В настоящей статье приводятся сведения, характеризующие химический состав рапы Карабогаз-Гола в момент насыщения ее галитом.

Как известно, 1939 год оказался для жизни Карабогаз-Гола критическим: непрерывное нарастание концентрации солей в его рапе привело к выделению галита в твердую донную фазу на дно залива. Повсеместная садка галита в заливе началась в первых числах августа и протекала настолько интенсивно, что винты теплоходов, курсировавших в то время по заливу, быстро покрывались толстым слоем сцементированных кристаллов поваренной соли. Анализ образцов рапы, которые были отобраны во время рейса по Карабогаз-Голу 8—9 VIII 1939 г. (см. рис. 1), показал, что в момент

Таблица 1

Химическая характеристика рапы Карабогаз-Гола в начальный момент насыщения ее галитом
(рейс по заливу 8—9 VIII 1939 г.)

Дата	№ стан-ций	Глубина	Удельный вес	Содержание солей (в вес. %)						MgSO ₄ MgCl ₂	Cl Mg
				Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl (+KCl)	Сумма солей		
8 VIII	I	пов.	1,234	0,085	0,014	5,45	3,29	19,39	28,23	1,65	7,33
		дно	1,236	0,035	0,014	5,79	3,05	19,45	28,40	1,90	7,22
	II	пов.	1,234	0,088	0,041	5,64	3,13	19,90	28,80	1,80	7,44
		дно	1,236	0,086	0,020	5,69	3,21	19,41	28,41	1,77	7,22
	III	пов.	1,235	0,086	0,020	5,75	3,09	19,99	28,94	1,86	7,44
		3,5 м	1,238	0,085	0,020	5,65	3,25	19,43	28,43	1,74	7,29
	IV	дно	1,237	0,688	0,007	5,68	3,17	19,92	28,87	1,79	7,30
		пов.	1,234	0,090	0,014	5,70	3,13	19,87	28,81	1,82	7,30
		3,5 м	1,237	0,085	0,020	5,65	3,25	19,41	28,41	1,74	7,22
		дно	1,235	0,086	0,003	5,68	3,17	19,97	28,91	1,79	7,30
9 VIII	V	пов.	1,237	0,085	0,013	5,69	3,25	19,33	28,37	1,75	7,10
		3,5 м	1,237	0,085	0,020	5,66	3,29	19,26	28,31	1,72	7,10
	V	дно	1,236	0,077	0,012	5,73	3,09	20,00	28,91	1,85	7,40
		пов.	1,234	0,084	0,017	5,59	3,29	19,79	28,77	1,70	7,30
		3,5 м	1,237	0,085	0,020	5,57	3,41	19,23	28,31	1,63	7,10
		дно	1,237	0,084	0,020	5,64	3,33	19,30	28,37	1,69	7,10
	V II	пов.	1,237	0,089	0,003	5,75	3,21	19,84	28,89	1,79	7,20

насыщения рапы галитом сумма солей в ней составляла 28,5% при ~19,7% NaCl. Среднее значение хлор-магниевого коэффициента (Cl/Mg) было около 7,25, а коэффициента метаморфизации (MgSO₄/MgCl₂) 1,77. Сравнение состава рапы по вертикальному разрезу не обнаруживает большого различия в гидрохимической характеристике рапы на поверхности, середине и у дна залива (рис. 2). Фактический состав карабогазской рапы в момент

насыщения галитом хорошо согласуется с результатами ранее выполненных экспериментальных работ (1⁻⁵).

В образцах грунта, которые отбирались на гидрохимических станциях, была обнаружена кристаллическая твердая фаза. Отдельные кристаллы, поднятые со дна залива вместе с илом, представляли собой ромбические дипирамиды. Оптические константы: $N_g = 1,982 (\pm 0,002)$, $N_m = 1,477 (\pm 0,002)$ и $N_p = 1,470 (\pm 0,002)$, а также угол оптических осей ($2V$), близкий к 90° ,

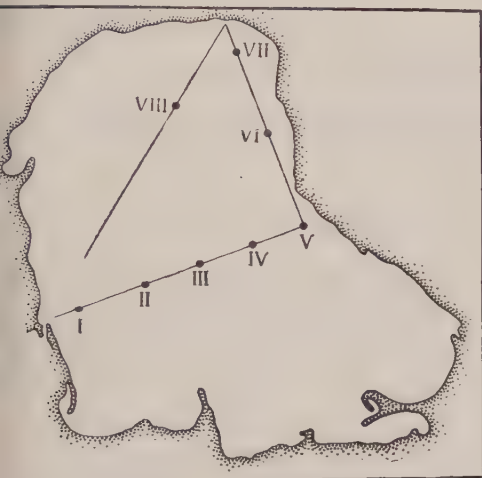


Рис. 1

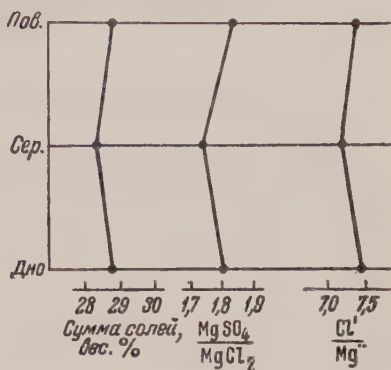


Рис. 2

ис. 1. Схема расположения гидрохимических станций во время рейса 8—9 VIII 1939 г.
ис. 2. Гидрохимический разрез вертикального столба рапы в центральной части Карабогаз-Гола в августе 1939 г.

е оставляли сомнения, что исследуемые кристаллы являлись тенардитом. Кристаллическая корочка, одновременно поднятая со дна залива, представляла собой скопление мелких сцементированных зерен тенардита незначительным включением весьма тонкозернистого кальцита ($N_g = 1,658$)*. Образование тенардита явилось следствием дегидратации мирабилита под влиянием благоприятного температурного режима ($27,6^\circ$)** в зоне контакта поверхностных донных отложений залива с карабогазской рапой, насыщенной галитом.

Поступило
12 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г р и м м, Вестн. рыбн. хоз. (1898). ² А. Лебединцев, И. Шпидлер, Карабогазск. экспед., 1897 г., СПб (1902). ³ Я. Блюмберг, Бюлл. Всесоюз. инст. галургии, 1 (1939). ⁴ Я. Блюмберг, Бюлл. Всесоюз. инст. галургии, 2 (1939). Сборн. Карабогаз-Гол, Изд. АН СССР, 1940.

* Кристаллооптический анализ был произведен в 1939 г. Л. О. Аншлессом и Я. Яржем-им.

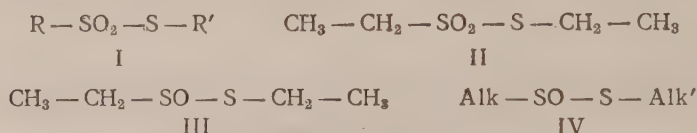
** Средняя температура рапы залива у дна (из 7 определений, сделанных во время рейса 8—9 VIII 1939 г.).

Б. Г. БОЛДЫРЕВ, Т. С. ГИНЗБУРГ и Р. О. ДРАБКИНА
О ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРОВ
ТИОСУЛЬФОКИСЛОТ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 12 III 1957)

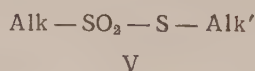
Противотуберкулезная активность эфиров I тиосульфокислот до сих пор оставалась совершенно не изученной; известно лишь ⁽¹⁾, что этиловый эфир II этантиосульфокислоты оказывает бактериостатическое действие на *Mycobacterium tuberculosis*, причем активность его равноценна действию аналога III природного антибиотина — алицина.

Учитывая, что строение соединений IV резко сказывается на их противотуберкулезных свойствах ⁽²⁾, мы надеялись и среди эфиров I тиосульфокислот обнаружить вещества с высокой противотуберкулезной активностью.



Алкилэфиры алкантиосульфокислот

Наиболее близки аналогам алицина по своему строению алкил-эфиры V алкантиосульфокислот, синтезированные ранее одним из нас с соотр. ⁽³⁻⁶⁾



при $\text{Alk} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_7\text{-изо}, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо}, \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 -$
 $\text{Alk}' = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_3\text{H}_7\text{-изо}, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо}$

Эти соединения обладают широким спектром противобактериального действия* и в опытах *in vitro* оказывают бактериостатическое действие на грамположительных, грамотрицательных и кислотостойких бактерий, на различные грибы, простейших и др.

Опыты *in vitro*. Изучение противотуберкулезной активности эфиров V, выполненное Т. С. Гинзбург и Р. О. Драбкиной, проводилось на 10—12-дневной пленке вирулентного штамма туберкулезных микобактерий человеческого типа № 32, которая засеивалась на поверхность питательной среды Проскауэра и Бека, содержащей различные концентрации исследуемых веществ. Аналогичные опыты проводились в присутствии 10% лошадиной сыворотки.

Результаты опытов учитывались к моменту появления хорошего роста ТБ в контрольных пробирках, не содержащих препарата. Бактериостати-

* Противобактериальные свойства эфиров V и VI изучены В. Г. Дроботько, Б. Е. Алленман и С. И. Зелепухой в Институте микробиологии АН УССР.

еская активность определялась наименьшим количеством испытуемого вещества, полностью задерживающего рост ТБ.

Все испытанные эфиры проявляли туберкулостатическое действие, причем минимальная задерживающая концентрация колебалась для большинства препаратов в пределах 1,0—2,0 мг%. Активность эфиров V изменяется в этих пределах и мало зависит от их строения. Лишь отдельные алкилэфиры метилпропантиосульфокислоты-1 и бутантиосульфокислоты проявляют по отношению к ТБ большую активность, достигающую 0,01 мг% (1 : 10 млн.).

Многие эфиры алкантиосульфокислот инактивируются сывороткой в 10 раз, а некоторые в 100 и 1000 раз. Однако все эфиры метантиосульфокислоты и пропантиосульфокислоты-2 полностью сохраняют свою активность и в присутствии сыворотки, в отличие от алкилэфиров V остальных алкантиосульфокислот.

Опыты *in vivo*. Наиболее активные *in vitro* препараты испытывались на животных (белых мышах) для определения их токсичности. Препараты вводились либо подкожно, либо через рот 1 раз в сутки ежедневно. Максимально переносимая доза для большинства испытанных препаратов (при подкожном введении в течение 4—5 дней) соответствовала 1 мг. Наиболее токсичные препараты — этиловый эфир метантиосульфокислоты и этиловый эфир бутантиосульфокислоты — вызывали гибель мышей уже в дозе 0,1—0,5 мг.

Наименее токсичные вещества были исследованы при экспериментальном туберкулезе для выяснения их терапевтического действия. Для этого белым мышам внутривенно вводилась культура того же штамма ТБ в дозе 1 мг. Эта доза вызывала смерть животных от туберкулеза через 3—4 недели после заражения. Лечение начиналось на следующий день после инфицирования и продолжалось до момента гибели контрольных мышей — зараженных, но не леченных.

Все испытанные эфиры, даже с максимальной активностью *in vitro*, оказались неэффективны при лечении экспериментального туберкулеза.

В одних случаях это может объясняться их способностью резко инактивироваться в животном организме, в других случаях — их повышенной токсичностью, не позволившей применять их в опытах *in vivo* в больших дозах.

Алкилэфиры бензолтиосульфокислоты и ее производных

Алкилэфиры VI бензолтиосульфокислоты и ее производных ⁽⁶⁾ оказывают бактериостатическое и бактерицидное действие на те же виды бактерий, что и эфиры алкантиосульфокислот, однако их активность, как правило, ниже, чем у соединений V.



при $X = H-, -n-Cl-, -n-CH_3O-, -n-NO_2-, -n-CH_3CONH-, -n-NH_2-, -m-NO_2-$

$Alk = -C_2H_5-, -C_3H_5-, -C_3H_7-, -C_3H_7-изо-, -C_4H_9-, -C_4H_9-изо$

Опыты *in vitro*. Изучение противотуберкулезной активности эфиров VI производилось по методике, описанной выше. При этом оказалось, что они обладают более слабой туберкулостатической активностью, чем алкилэфиры V алкантиосульфокислот: значительная часть их проявляет действие в концентрации 10 мг% (разведение 1 : 10 тыс.), а некоторые — лишь в концентрации 20 мг%. Более активными оказались лишь отдельные препараты, но их действие резко ослабляется присутствием сыворотки.

Введение заместителей в *n*-положения алкилэфиров бензолтиосульфокислоты мало изменяет активность последних: хлор и метоксигруппа слегка повышают их активность, нитрогруппа не оказывает заметного действия, ацетиламиногруппа несколько снижает ее; деацилирование алкилэфиров

ацетилтиосульфаниловой кислоты сказывается благоприятно, повышая активность этих соединений.

Взаимное расположение заместителей в ядре бензола не является, видимо, специфичным для эфиров тиосульфокислот с точки зрения их противотуберкулезных свойств: эфиры *m*-нитробензолтиосульфокислоты даже превосходят по своей активности аналогичные соединения *p*-ряда.

Как и в случае эфиров V, алкилэфиры бензолтиосульфокислоты и их производных в ряде случаев инактивируются сывороткой, однако какой-либо закономерной связи между их строением и инактивацией не наблюдается.

Опыты *in vivo*. Три алкилэфира VI, обладавшие *in vitro* активностью в концентрации 1 мг% и не инактивировавшиеся сывороткой, были испытаны на токсичность и при лечении экспериментального туберкулеза на белых мышах.

Максимально переносимая доза этих препаратов составляла 5 мг. При лечении мышей была применена суточная доза, равная 1 мг.

При этом оказалось, что испытанные препараты в животном организме терапевтического действия не проявляют.

Таким образом, алкилэфиры алкантиосульфокислот, а также бензолтиосульфокислоты и ее производных обладают туберкулостатической активностью лишь *in vitro*, но не оказывают влияния на течение туберкулезной инфекции у зараженных животных.

Возможность использования эфиров тиосульфокислот для лечения наружных форм туберкулеза подлежит дальнейшему изучению.

Львовский политехнический институт и
Украинский научно-исследовательский
институт туберкулеза

Поступило
25 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

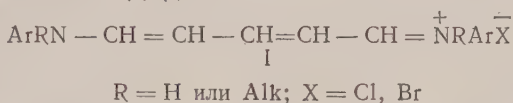
- ¹ L. Verne, D. Small, J. H. Bailey, C. J. Covallito, J. Am. Chem. Soc. 71, 3565 (1949). ² L. Verne, D. Small, J. H. Bailey, C. J. Covallito, J. Am. Chem. Soc., 69, 1710 (1947). ³ Б. Г. Болдырев, А. Т. Захарчук, ДАН, 94, 8 (1954). ⁴ Б. Г. Болдырев, А. К. Литковец, ДАН, 107, 697 (1956). ⁵ Б. Г. Болдырев, А. К. Литковец, Т. А. Трофимова, ЖОХ, 26, 3360 (1956). ⁶ Б. Болдырев, Научн. зап. Львовск. политехн. инст., сер. хим. технол., № 2, 71 (1956).

А. Ф. ВОМПЕ и Н. Ф. ТУРИЦЫНА

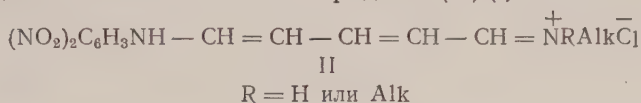
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 9 II 1957)

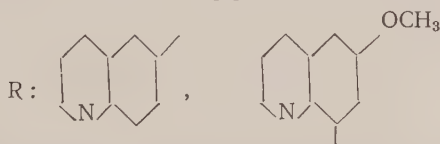
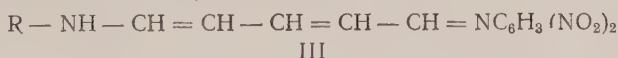
Несмотря на значительное число работ, посвященных размыканию пиридинового кольца, механизм этой реакции до настоящего времени не выяснен. Известно, что реакция расщепления хлординитрофенилата и бромидида пиридина первичными и вторичными ароматическими аминами протекает с очень большой скоростью и приводит к образованию солей дианилов утаконового альдегида (I) (1).



При взаимодействии хлординитрофенилата пиридина с жирными аминами (первичными и вторичными) образуются продукты разрыва только одной от—углеродной связи в кольце пиридина (II) (2).

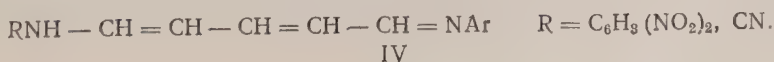


Аналогичные соединения (III) были выделены И. Л. Кнунянцем и Я. Кефели при действии на хлординитрофенилат пиридина 6-амино- и метокси-8-аминохинолина (3).

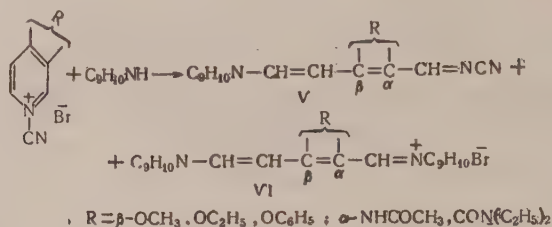


Эберт нашел, что при действии на β-пиколлин и β-этилпиридин бромистого анилина и ароматических или гетероциклических аминов образуются цианидины замещенных глутаконовых альдегидов (V; $\text{R} = \alpha\text{-CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) (6). Никем из упомянутых авторов не было, однако, осуществлено превращение полученных ими соединений в симметричные производные глутаконового альдегида с двумя остатками амина.

Таким образом, оставалось неясным, протекает ли реакция расщепления пиридина (в частности, в том случае, если вторым реагирующим компонентом является ароматический амин) через стадию промежуточного соединения (IV) или отщепление атома азота из пиридинового кольца происходит одним приемом, в результате одновременного взаимодействия катиона пиридиновой соли с двумя молекулами амина.



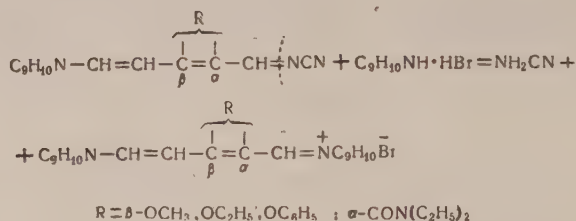
С целью исследования механизма размыкания пиридинового кольца мы провели реакцию расщепления различных пиридиновых оснований бромистым цианом и тетрагидрохинолином (в ацетоновом или эфирном растворе). Из реакционной смеси, наряду с бромидом дитетрагидрохинолида (VI), удалось выделить соединения, не содержащие галоида, которые оказались соответствующими цианиминами (V):



При этом во всех случаях, в основном, получались цианимины. Течение реакции расщепления замещенных пиридинов говорит о ее особенности для различных пиридиновых оснований.

Одновременное образование в реакционной смеси цианиминовых производных и дитетрагидрохинолидов дало повод предположить, что цианимины являются промежуточными соединениями в этой реакции.

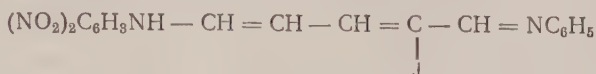
Неясным оставалось, однако, почему же в основном образуются не конечные продукты разрыва, а промежуточные соединения. Чтобы доказать, что цианимины являются промежуточными продуктами размыкания, мы попытались превратить их в симметричные дитетрагидрохинолиды. С этой целью цианимин подвергался воздействию соли второй молекулы амина (бромгидрат тетрагидрохинолина). При этом удалось в мягких условиях (в спиртовом растворе, при легком нагревании или в условиях комнатной температуры) совершить переход от цианиминов к симметричным дитетрагидрохинолидам. Эта реакция протекает сравнительно медленно по сравнению с разрывом:



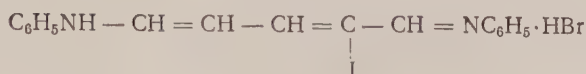
При расщеплении некоторых пиридиновых оснований особенно отчетливо замечен переход цианимина в дитетрагидрохинолид. Так, например, при взаимодействии γ -метоксипиридина с бромистым цианом и тетрагидрохинолином очень быстро выкристаллизовываются ярко-желтые кристаллы цианимина. Затем постепенно желтая окраска раствора переходит в оранжевую, и кристаллическая масса приобретает неоднородный вид — смесь желтых кристаллов цианимина и оранжевых — дитетрагидрохинолида.

Таким образом, цианиминовые производные действительно являются промежуточными продуктами размыкания пиридиновых оснований. Преимущественное образование цианиминов при расщеплении замещенных пиридинов может быть объяснено большой скоростью разрыва связи $\text{C}_\alpha\text{—N}$ в пиридиновом кольце, превышающей скорость разрыва C—N -связи в молекуле цианимина. Если учесть, кроме того, малую растворимость замещенных в цепи цианиминовых производных в ацетоне или в эфире, то становится ясным, почему реакция расщепления в основном направляется в сторону образования цианиминов.

Отсюда следует, что если растворимость цианиминового производного дет каким-либо образом повышена (например, заменой одного растворителя другим), то соотношение образующихся в реакционной смеси веществ жет сместиться в сторону дитетрагидрохинолида. Действительно, при щеплении γ -феноксипиридина бромистым цианом и тетрагидрохинолином в эфире (в котором соответствующий цианимин растворим плохо), а в словом спирте, удалось получить лишь один бромид дитетрагидрохинода β -феноксиглутаконового альдегида. Далее было найдено, что при аимодействии хлординитрофенилата β -йодпиридина с анилином в еде этилового спирта образуется с хорошим выходом лишь моноанил йод- $\delta(2',4')$ динитрофенил) amino- $\Delta 2,4$ -пентадиенала (VII)



VII

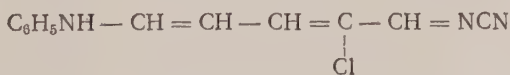


VIII

метаноле (в котором моноанил VII легче растворим) получается, наряду моноанилом, и бромгидрат дианила α -йодглутаконового альдегида (VIII). обстоятельство, что при расщеплении самого пиридина бромистым цианом и аминами не удается выделить соответствующих цианиминов, по-ви-мому, объясняется не столько хорошей растворимостью цианиминов, олько большой скоростью разрыва C—N-связи в цианимине.

С точки зрения развитых здесь представлений легко могут быть объ-наблюдения, сделанные Дикманном, при расщеплении β -хлор-ридина бромистым цианом и анилином в эфирном растворе (4).

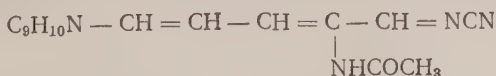
Полученный в результате этой реакции интенсивно-оранжевый осадок держал лишь небольшие количества бромгидрата дианила α -хлорглута-нового альдегида, а в значительной своей части состоял из бромгидрата илина. При добавлении к реакционной смеси спирта и хлоргидрата ани-на выход бромгидрата дианила резко возрастал. Ускоряющее действие бавки хлоргидрата анилина на реакцию расщепления казалось совершен-непонятным, так как сам хлоргидрат анилина не способен расщеплять омцианид или хлординитрофенилат пиридина. Очевидно при расщеплении хлорпиридина вначале образуется плохо растворимый в эфире циани-н (IX).



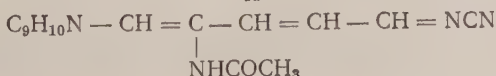
IX

следний при добавлении к реакционной смеси спирта и хлоргидрата илина частично переходит в раствор и реагирует с хлоргидратом анилина образованием хлоргидрата дианила α -хлорглутаконового альдегида.

При получении цианиминов из β -замещенных пиридинов следовало ожи-ть образования двух изомеров. Например, при расщеплении β -ацет-инопиридина могли образоваться цианимины X и XI. Однако до сих пор во их случаях был выделен лишь один изомер. По-видимому, при расщеплении амещенных пиридинов рвется преимущественно лишь одна из связей $\text{C}_\alpha\text{—N}$.



X



XI

Положение заместителей в этих производных пока не установлено. Можно предположить все же, что они находятся в α -положении к группе $\text{CH}=\text{NC}$.

Цианимин β -метоксиглутаконового альдегида был выделен в виде двух различно окрашенных форм — ярко-желтой и ярко-красной. Обе формы имеют один и тот же состав и практически одинаковую температуру плавления. Аналогичное явление наблюдалось и в случае цианимина β -этоксиглутаконового альдегида.

Известно, что соли дианилов глутаконовых альдегидов могут существовать в виде двух различно окрашенных форм. Разницу в окраске этих модификаций Цинке объясняет диморфизмом⁽⁵⁾. Может быть то же явление имеет место и у изученных цианиминов. Следует учесть, однако, возможность существования цис—транс изомерии у цианиминов. Этот вопрос нуждается в специальном исследовании.

В экспериментальной части работы принимала участие Л. В. Иванов

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут и
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Th. Z i n c k e, Lieb. Ann., **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904); W. K ö n i g, J. prakt. Chem., [2], **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904). ² Th. Z i n c k e, W. W ü r k e r, Lieb. Ann., **341**, 365 (1905). ³ И. Л. К н у н я н ц, Т. Я. К е ф е л и, ЖОХ, **15**, 628 (1945). ⁴ D i e c k m a n n, Ber., **38**, 1650, 1654 (1905). ⁵ Th. Z i n c k e, Lieb. Ann., **333**, 314 (1904). ⁶ G. E b e r t, Dissertation, Dresden, 1913.

В. В. ИЛЛАРИОНОВ и Л. М. ЛАПИНА

АССОЦИАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ СЕЛЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 25 XII 1956)

Согласно общепринятому представлению, основанному на единственной работе по определению плотности паров ⁽¹⁾, в парах селена присутствуют два вида молекул: Se_2 и Se_6 , находящиеся в равновесии друг с другом. Однако результаты расчетов равновесий реакций, включающих элементарный селен, проведенных при использовании данных указанной работы, находятся в противоречии с опытом ⁽²⁾.

С целью внесения ясности мы исследовали плотности паров селена аналитическим методом, в кварцевой аппаратуре, в температурном интервале $300^\circ\text{—}900^\circ$ и диапазоне давлений от десятков миллиметров рт. ст. до 1 атм.

Были применены компенсационные диафрагмовые манометры, подобные манометру Брукса ⁽³⁾, чувствительностью в 0,5—0,1 мм рт. ст. Манометр переходной капилляр термостатировались при 700° . Реакционный сосуд объемом ок. 56 мл был помещен в печь, представлявшую собой стальную болванку весом в 12,4 кг, просверленную вдоль оси. В отверстие болванки была введена кварцевая труба, подвешенная на торцах печи, в которую помещался реакционный сосуд, в связи с чем он сохранял неизменное положение при некоторой наблюдавшейся термической деформации болванки. Аналогичной была конструкция печи для термостатирования манометра (вес болванки 2 кг). Каждая из печей имела пять самостоятельных электрообмоток.

Реакционный сосуд был снабжен четырьмя ампулами, что позволяло проводить пять опытов с одной загрузкой селена. Объем сосуда, ампул капилляра был определен калибровкой ртутью, а манометра — водой. Возможная ошибка $\Delta V_1 \pm 0,02$ мл. Замер температур осуществлялся прокалиброванными нами платина — платина-родиевыми термopарами, компенсационным методом. Точность замеров $\pm 1^\circ$. Температура в большой печи измерялась в шести точках продвижением термopары по чехлу, впаянному в реакционный сосуд. Аксиальный перепад не превышал обычно 2° . Точность замеров давления ртутным манометром была $\pm 0,3$ мм рт. ст.

Исследование было проведено с селеном, содержавшим 0,004—0,008% летучих примесей и 0,001—0,002% теллура, который был дополнительно семь раз перегнан в высоком вакууме. Загрузка его в реакционный сосуд производилась перегонкой под вакуумом точной навески из припаянного сосуда. После загрузки рабочая часть установки отпаивалась от вакуумной части. Изменение давления по мере роста температуры большой печи следует кривой упругости пара. После полного испарения вещества пар выходит в область ненасыщенного состояния. В наших 11 опытах мы сделали области насыщенных паров 39 замеров, хорошо уложившихся на одну кривую. Методом наименьших квадратов мы вывели зависимость, выражаемую формулой:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{4987,3}{T} + 8,0783. \quad (1)$$

Эта формула почти тождественна формуле Брукса, что может служить подтверждением точности наших замеров.

Замеры давлений в области ненасыщенных паров производились как при температурном ходе вверх, так и при снижении температуры. Точные измерения очень хорошо легли на одни и те же кривые, чем доказываются достижения равновесных состояний.

Из давлений ненасыщенных паров вычислены значения ν (среднего числа атомов в молекуле) с помощью газового уравнения состояния:

$$\nu_1 = \frac{RT}{AP\nu_1} \left[m - \frac{PA}{R} \left(\frac{\nu_2 \nu_2}{T_2} + \frac{\nu_3 \nu_3}{T_3} \right) \right], \quad (1)$$

где индексы 1, 2 и 3 относятся, соответственно, к реакционному сосуду, манометру и капилляру. Значения ν_2 и ν_3 были предварительно вычислены трехкратным приближением.

На рис. 1 представлены зависимости ν от P . По форме кривых можно судить о характере процессов диссоциации в рассматриваемых системах (4-6). В случае простого распада $X \rightleftharpoons X_n$ при $n > 2$, как это показал Смирнов

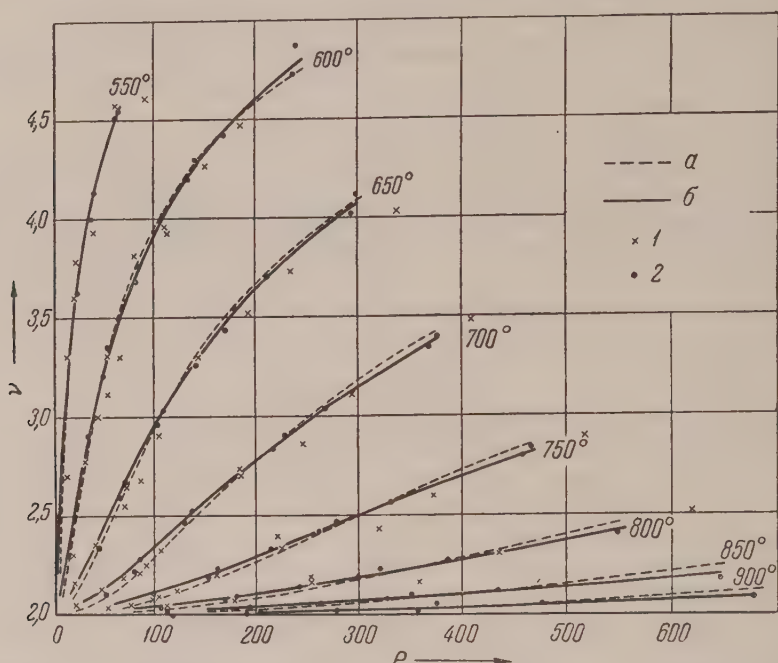


Рис. 1. Зависимость ν от P : а — для сложного распада, б — для простого распада; 1 — экспериментальные точки Проинера и Брокмеллера (1), 2 — экспериментальные точки авторов

(6), кривые должны иметь S-образную форму, а по положению точки перегиба на этих кривых можно определить величину n . Из наших экспериментальных данных трудно однозначно заключить о положении точки перегиба на изотермах ν — P . Качественно характер наших кривых не противоречит общепринятому представлению (1). Однако константы простого распада $\text{Se}_6 = 3\text{Se}_2$, вычисленные по формуле (табл. 1)

$$K = \left(\frac{6-\nu}{4} P \right)^3 : \frac{\nu-2}{4} P, \quad (2)$$

при высоких температурах обнаруживают тенденцию к повышению с ростом P . Это повышение превышает возможные отклонения ΔK , которые легко оценить, рассчитав значения $\Delta \nu$. При расчете $\Delta \nu$ из уравнения (2) мы приняли указанные точности замеров P , T_1 и ν_1 и допустили точности замеров T_2 и T_3 в ± 10 и $\pm 20^\circ$. Ошибками Δm_3 , $\Delta \nu_2$ и $\Delta \nu_3$ вследствие их малого значения мы пренебрегли, а $\Delta \nu_2$, оценивавшаяся отдельно для каждой точки по сп

550°					600°					650°					700°				
P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³	P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³	P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³	P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³
57,0	4,553	±0,050	3,31	±0,40	170,2	4,414	±0,025	2,99	±0,17	298,2	4,113	±0,023	1,77	±0,08	357,9	3,403	±0,020	1,10	±0,04
62,8	4,506	±0,050	3,30	±0,40	142,5	4,288	±0,020	2,79	±0,16	294,2	4,018	±0,019	2,09	±0,08	363,3	3,345	±0,016	1,19	±0,04
41,6	4,125	±0,050	3,35	±0,35	134,8	4,182	±0,024	3,13	±0,16	212,6	3,702	±0,021	2,14	±0,08	268,6	3,051	±0,018	1,10	±0,04
38,8	4,062	±0,072	3,76	±0,54	110,3	4,017	±0,036	2,94	±0,20	180,6	3,548	±0,027	1,94	±0,10	229,6	2,904	±0,023	1,08	±0,05
26,5	3,617	±0,065	3,69	±0,45	85,7	3,751	±0,040	2,99	±0,21	171,8	3,436	±0,022	2,16	±0,09	216,5	2,837	±0,023	1,11	±0,05
					81,2	3,670	±0,040	3,12	±0,23	142,4	3,260	±0,028	2,06	±0,11	173,2	2,759	±0,025	1,04	±0,06
					54,3	3,331	±0,031	2,62	±0,15	110,7	3,060	±0,029	1,91	±0,14	138,3	2,526	±0,027	0,94	±0,06
					50,9	3,213	±0,040	2,97	±0,20	105,4	2,170	±0,033	2,02	±0,14	131,5	2,475	±0,027	1,00	±0,08
					34,7	2,906	±0,046	2,44	±0,23	70,9	2,586	±0,036	1,85	±0,17	80,3	2,220	±0,021	0,82	±0,07
										66,4	2,349	±0,035	1,77	±0,23	52,4	2,103	±0,027	1,03	±0,30
$\bar{K} = 3,44 \cdot 10^3$					$\bar{K} = 2,86 \cdot 10^3$					$\bar{K} = 1,96 \cdot 10^3$					$\bar{K} = 1,08 \cdot 10^3$				
750°					800°					850°					900°				
P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³	P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³	P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³	P	ν	Δν	K·10 ⁻³	ΔK·10 ⁻³
465,0	2,846	±0,017	5,03	±0,17	548,2	2,445	±0,015	2,12	±0,10	625,9	2,188	±0,014	7,36	±0,66	678,7	2,089	±0,014	1,91	±0,32
457,5	2,799	±0,015	5,36	±0,18	385,7	2,278	±0,017	1,72	±0,13	427,3	2,128	±0,017	5,08	±0,71	456,3	2,065	±0,018	1,22	0,33
331,2	2,566	±0,018	4,90	±0,23	320,2	2,234	±0,021	1,47	±0,16	351,3	2,110	±0,021	4,11	±0,86	374,6	2,057	±0,021	0,95	±0,35
279,3	2,474	±0,022	4,51	±0,29	299,4	2,194	±0,019	1,60	±0,19	268,8	2,081	±0,019	4,97	±1,29	347,5	2,027	±0,020	*	*
262,0	2,425	±0,018	4,62	±0,27	242,4	2,147	±0,022	1,43	±0,24	212,8	2,038	±0,023	4,57	±1,83	277,8	2,018	±0,022	*	*
214,4	2,360	±0,023	4,15	±0,36	180,3	2,097	±0,023	1,24	±0,34	193,3	2,032	±0,024	*	*	203,2	2,008	±0,024	*	*
163,0	2,227	±0,024	3,90	±0,48	169,5	2,072	±0,025	1,49	±0,57	140,8	2,027	±0,026	*	*	207,2	2,005	±0,026	*	*
154,0	2,196	±0,021	4,19	±0,58	165,9	2,032	±0,020	1,37	±0,64	111,8	2,005	±0,021	*	*	199,0	1,991	±0,026	*	*
98,0	2,105	±0,020	3,34	±0,72	96,8	2,005	±0,029	*	±0,64	102,0	1,983	±0,029	*	*	117,1	1,968	±0,020	*	*
89,9	2,069	±0,029	4,30	±1,87	61,2	1,965	±0,025	*	±0,64										
$\bar{K} = 4,86 \cdot 10^3$					$\bar{K} = 4,78 \cdot 10^3$					$\bar{K} = 5,65 \cdot 10^3$					$\bar{K} = 1,39 \cdot 10^3$				

* Расчет этих констант не имел смысла из-за большого значения погрешности.

циальному графику, была порядка $\pm 0,1$. Ошибке в определении общей массы Δm мы приписали для первого и последнего опыта каждой серии величину $\pm 0,00004$ г, а для промежуточных опытов величины $\pm 0,00009$ г, равные половине разностей между исходными навесками суммами отпаянных масс селена.

Снижение констант с уменьшением давления свидетельствует о присутствии промежуточной между Se_2 и Se_6 ассоциационной ступени селена.

Если допустить распад $\text{Se}_6 \rightleftharpoons \text{Se}_4 \rightleftharpoons \text{Se}_2$, то в этом случае $(6-\nu)P : \nu = P_2 + P_4 : 2$ и $(\nu-2)P : 4 = P_6 + P_4 : 2$, где P_2 , P_4 и P_6 — парциальные давления соответствующих ассоциатов. Отсюда константа, рассчитываемая по уравнению (3), в действительности равна

$$K = \frac{P_2(2 + K'_4 P_2)^3}{4(K'_4 + 2K'_6 P_2)},$$

где $K'_4 = P_4 : P_2^2$, а $K'_6 = P : P_2^3$.

Из уравнения (4) следует, что с ростом P_2 , пропорциональном общему давлению, константа должна увеличиваться, что имеет место в рассматриваемом случае. Легко показать, что если бы помимо Se_2 и Se_6 в системе были еще Se_8 , то константы должны были бы уменьшаться.

Теоретически обоснованный метод расчета констант сложных равновесий требует знания зависимостей ν от P при $P \rightarrow 0$. В нашем случае такой расчет сопровождался бы слишком произвольной экстраполяцией. Поэтому мы использовали метод подбора, в котором учитывали значения констант, определенных при расчете более простого распада.

Константы трехступенчатого распада хорошо описывают только температуры 700—900°. Константы четырехступенчатого распада хорошо описывают все изотермы, что согласуется с постоянством констант простого распада $\text{Se}_6 \rightleftharpoons \text{Se}_2$ для температур 550—650°, при которых влияние молекул Se_4 компенсируется влиянием Se_8 .

При подборе констант четырехступенчатого распада, аналогичного распаду в парах серы (?), мы произвольно допустили независимость тепловых эффектов от температуры, что, конечно, не вполне правильно.

Уравнения зависимостей $\lg K$ от $1/T$ имеют следующий вид:

$$\lg K_4 = -\frac{36700}{4,576 T} + 11,31; \quad \lg K_6 = -\frac{62700}{4,576 T} + 19,23;$$

$$\lg K_8 = -\frac{93900}{4,576 T} + 29,41.$$

Несколько сомнительной является слишком большое значение величины ΔH в первом уравнении. На рис. 1 показаны рассчитанные зависимости ν от P : сплошными линиями для сложного и пунктирными для простого распада. Последние вычислены по средневзвешенным константам из табл. 1. Следует отметить большой разброс точек Проинера и Брокмеллера при повышенных давлениях, именно в области, где точность должна быть наибольшей.

Авторы глубоко признательны С. И. Вольфовичу, в лаборатории которого было выполнено настоящее исследование, за постоянный интерес и поддержку.

Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам
им. Я. В. Самойлова

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Preuner, I. Brockmüller, Zs. phys. Chem., **81**, 129 (1912).
- ² D. M. Yost, H. Russell, Systematic Inorganic Chemistry of the Fifth- and Sixth-groups, Nonmetallic Elements, N. Y., 1944.
- ³ L. S. Brooks, J. Am. Chem. Soc., **74**, 227 (1952).
- ⁴ H. W. Bakhuis Roozeboom, Die Heterogenen Gleichgewichte von Standpunkt der Phasenlehre, H. II, Abt. 3, A. H. W. A ten, Systeme aus zwei Komponenten, Braunschweig, 1918.
- ⁵ A. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie, Berlin, 1938.
- ⁶ R. Wolf, Angew. Chem., **67**, 89 (1955).
- ⁷ H. Braune, S. Peter, V. Newelink, Zs. Naturforsch., **6a**, 32 (1951).

В. О. ЛУКАШЕВИЧ

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

ОБЩИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АНГИДРИДОВ РЕАКЦИЕЙ АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ С P_2O_5

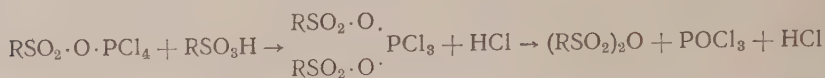
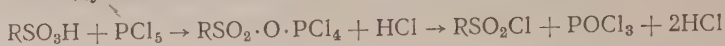
(Представлено академиком Б. А. Казанским 23 II 1957)

Хорошо известно, что наиболее распространенные способы превращения сульфокислот в сульфохлориды основаны на обработке натриевых или калиевых солей сульфокислот пятихлористым фосфором, реже — хлорсульфоновой кислотой обычно действуют непосредственно на несulfурированные вещества. Среди иных хлорангидридов, например PCl_3 , $SOCl_2$, $COCl_2$ (некоторые, кстати сказать, очень употребительны для получения хлорангидридов карбоновых кислот), обращает на себя внимание, по результатам действия, тионилхлорид. Согласно данным Ганса Йера (¹), при кипячении тионилхлорида с сульфокислотами или их солями наряду с сульфохлоридами часто получаются ангидриды сульфокислот; по заключению автора, сульфохлориды и ангидриды образуются в основном независимо друг от друга.

Судя по литературе, при взаимодействии сульфокислот с пятихлористым фосфором, в виде исключения также возможно образование ангидридов. Это имеет место, например, в случае *o*-дисульфокислоты *n*-ксилола (²) и сульфокислоты *n*-дийодбензола (³). На основании наших наблюдений оказывается, однако, что образование ангидридов под действием пятихлористого фосфора на сульфокислоты или их соли — явление достаточно распространенное: в табл. I приведены результаты этой реакции на ряде соединений.

Сульфокислоту (0,01 мол.), обычно содержащую 1 мол. кристаллизационной воды или соответствующее ей количество безводной натриевой соли, смешивают с хлорокисью фосфора (1 мл) и сразу прибавляют PCl_5 в порошке (0,5 г). С сульфокислотами в ряде случаев почти сразу начинается энергичная реакция, масса разогревается до 35—40° и разжижается. Натриевые соли реагируют медленнее (см. опыты 4, 6, 7). По истечении времени, указанного в таблице, полужидкую массу переливают в склянку со льдом, энергично встряхивают, затвердевший измельченный продукт фильтруют, промывают водой и сушат на воронке, просасывая через осадок воздух при комнатной температуре. Ангидрид и сульфохлорид разделяют с помощью 10% уксусной кислоты или эфира, в которых растворимость ангидрида незначительна. Мы убедились в том, что ангидриды сульфокислот образуются до обработки реакционных смесей водой. Если, например, попытке 3 (с сульфокислотой) разбавить массу небольшим количеством CCl_4 (2 мл), отфильтровать и промыть абс. эфиром, то количество полученного ангидрида составит около 40% теории. Далее, ангидриды сульфокислот почти не изменяются при кратковременном воздействии PCl_5 в смеси с $POCl_3$ (10 мин., 30°). Наконец, в этих условиях исключается возможность образования ангидридов сульфокислот действием сульфохлоридов сульфокислоты или их соли (путь для получения ангидридов карбоновых

кислот). Поэтому можно принять, что механизм образования сульфоксидов и ангидридов сульфокислот, исходя из сульфокислот или их солей, передается следующими схемами:



аналогично протекает процесс образования ангидридов сульфокислот реакции с тионилхлоридом:

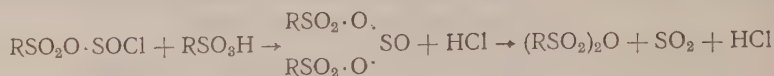


Таблица 1

№ опыта	Радикал сульфокислоты	Опыты с сульфокислотой			Опыты с Na-солью сульфокислоты		
		продолж. опыта, мин.	ангидрид, % теории	сульфохлорид, % теории	продолж. опыта, мин.	ангидрид, % теории	сульфохлорид, % теории
1	4-ClC ₆ H ₄ —	5	5,4	83,0	5	нет	93,0
2	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ —	—	—	—	15	7,3	90,0
3	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ —	5	59,3	33,0	10	8,1	85,0
4	2,3,5,6-Cl ₄ C ₆ H—	5	40,7	55,4	90	нет	98,5
5	2,4-Br ₂ C ₆ H ₃ —	5	38,2	49,3	15	5,8	91,8
6	2,5-Br ₂ C ₆ H ₃ —	5	34,7	62,2	20	3,3	68,5
7	3-(NO ₂)C ₆ H ₄ —	5	26,3	62,7	10	нет	53,9
8	4-CH ₃ C ₆ H ₄ —	5	16,6	73,9	5	нет	97,9
9	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	5	38,1	60,1	5	15,2	84,6
10	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	2	28,0	68,2	5	1,0	84,0
11	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ —	3	61,6	29,4	6	34,0	60,4

Этими схемами выражается то, что процесс «переангидризации» — в наших случаях переход от хлорангидридов неорганических кислот к хлорангидридам или ангидридам арилсульфокислот — осуществляется через соответствующие смешанные ангидриды (аналогично образованию хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот).

Хлорокись фосфора реагирует со свободными сульфокислотами и натриевыми солями значительно медленнее, чем PCl_5 , причем с солями образуются исключительно сульфохлориды, в то время как с сульфокислотами нередко также и ангидриды (табл. 2). Во всех опытах сульфокислота (0,01 мол.), содержащую 1 или 2 мол. кристаллизационной воды, нагревают течение 1 часа с POCl_3 (4,0 мл) при 104—106°, после чего смесь охлаждают и разлагают водой со льдом, как указывалось выше.

Натриевые соли сульфокислот лишь очень медленно реагируют с кипением треххлористым фосфором. Исключение составляют соли мезитилевого и 2,4,6-триэтилбензол-сульфокислот при содержании в них около 1 мол. кристаллизационной воды (по расчету). В этих двух случаях, точно так же, как и со свободными сульфокислотами, образуются преимущественно ангидриды сульфокислот (табл. 2). Во всех опытах на 0,01 мол. сульфокислот было взято 4,0 мл PCl_3 .

Возможно ли получение ангидридов сульфокислот при взаимодействии сульфокислот с хлорсульфоновой кислотой?

Недавно ⁽⁴⁾ мы показали, что здесь, точно так же, как с хлоргидридами других неорганических кислот, на первом этапе образуются смешанные ангидриды $\text{RSO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, вследствие чего, казалось бы, создаются предпосылки для дальнейшего взаимодействия по схеме:



действительности, однако, ангидриды очень легко реагируют дальше хлорсульфоновой кислотой, поэтому накопление их, за исключением особых случаев, рассматриваемых ниже, невозможно. Мыслимо двоякое течение этого процесса в начальной стадии:

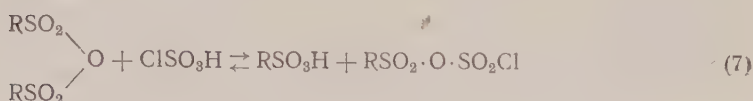
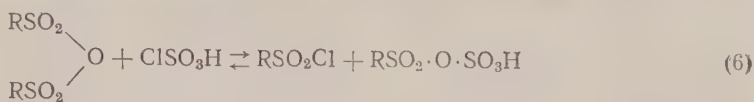
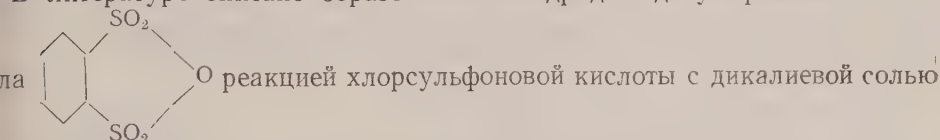


Таблица 2

№ опыты	Радикал сульфокислоты	Опыты с POCl_3		Опыты с PCl_5		
		Ангидрид, % теории	Сульфохлорид, % теории	Продолж. опыта, часы	Ангидрид, % теории	Сульфохлорид, % теории
1	C_6H_5-	20,0	68,0	2	28,2	2,3
2	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4-$	49,2	41,8	2	32,7	3,0
3	$2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	66,5	18,8	2	10,5	следы
4	$3\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_3-$	51,5	13,5	2	9,0	»
5	$2,4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	—	98,0	1	40,0	»
6	$2,4,6\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_2-$	—	98,5	1	63,0	7,4
7	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1-}$	—	98,0	1	42,5	10,2
8	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-2-}$	—	86,5	1	38,5	22,4

В первом случае половина взятого количества ангидрида должна была превратиться в сульфохлорид тотчас же после растворения ангидрида в большом избытке ClSO_3H . По нашим наблюдениям, сульфокислоты, соответствующие ангидридам, реагируют с ClSO_3H медленнее ангидридов; этому при справедливости схемы (7) в реакционной смеси в первый момент после растворения ангидрида могло бы не оказаться такого количества сульфохлорида, которое отвечает половине взятого ангидрида. Вопрос удалось разрешить экспериментально с помощью ангидридов *о*-дихлорбензол- и *м*-нитробензолсульфокислот. Приводим опыт с ангидридом нитробензолсульфокислоты: тонко измельченное вещество (0,00125 мол.) в пробирке обливают охлажденной до 0° хлорсульфоновой кислотой (3 мл) и помешивании и через 20—30 сек. выливают на лед, получая почти прозрачный раствор со следами *м*-нитробензолсульфохлорида. Таким образом, справедливой может быть только схема (7).

В литературе описано образование ангидрида *о*-дисульфокислоты бен-



о-дисульфокислоты при 120° (5). Следует полагать, что возможность получения этого внутреннего ангидрида обусловлена его устойчивостью воздействию горячей ClSO_3H , наряду с крайней непрочностью промежу-

точно образующегося смешанного ангидрида , который, по

при возникновении, тотчас же циклизуется.

В заключение опишем общий метод получения ангидридов сульфокислот действием фосфорного ангидрида на сульфокислоты в хлороформе, напоми-

ная при этом, что в среде углеводов могут образоваться соответствующие сульфоны ⁽⁶⁾.

Способы, основанные на взаимодействии сульфокислот с хлорангидридами неорганических кислот или на сульфировании олеумом (литература см. ⁽⁷⁾), далеко не всегда приводят к ангидридам, которые к тому же бывают обычно загрязнены примесями сульфохлоридов, сульфокислот и сульфонов, что осложняет выделение их в чистом состоянии. Пятиокись фосфора была апробирована без особого успеха для получения ангидрида *o*-сульфобензойной кислоты ⁽⁸⁾; недавно описаны случаи применения P₂O₅ для получения ангидридов метан-, этансульфокислот, а также бензол- и *p*-толуолсульфокислот ⁽¹⁰⁾; выходы последних двух ангидридов невысоки — около 50% по теории, возможно вследствие перегрева реакционной смеси.

Наш способ работы таков: сульфокислоту (0,02 мол.), содержащую 1 или 2 мол. кристаллиз. воды, суспендируют в абс. хлороформе (15—25 мл) и постепенно добавляют порошок P₂O₅ в большом избытке (6—10 г), время от времени растирая осадок. Для окончания реакции требуется непродолжительное кипячение (до 30 мин.). Признаком конца реакции является полная бесцветность раствора. Дальше поступают двояко: легко растворимые

Таблица 3

№ опыта	Ароматический радикал сульфокислоты	Ангидрид		
		выход, % теории	т. пл., °C	форма кристаллов (из хлороформа или хлорбензола)
1	C ₆ H ₅ —	80	90—92	4-гранные призмы
2	4-ClC ₆ H ₄ —	85,5	ок. 150	4-гранные призмы или многогранники
3	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ —	90	118—119	4-угольн. таблицы или призмы
4	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ —	86	190—195	4-гранные призмы
5	4-BrC ₆ H ₄ —	88	170—180	4-гранные призмы
6	3,4-Br ₂ C ₆ H ₃ —	84	163	Короткие призмы
7	2,4-Br ₂ C ₆ H ₃ —	89	225—230	4-гранные призмы
8	3-(NO ₂)C ₆ H ₄ —	80	ок. 160	Таблички
9	4-CH ₃ C ₆ H ₄ —	90	125—130	Параллелепипеды
10	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	86	137—140	4-гранные призмы
11	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	93	153—156	Многогранники
12	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	90	126—128	Плотные таблицы или призмы
13	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ —	88	ок. 225	4-гранные призмы
14	C ₁₀ H ₇ —1—	84,5	ок. 210	4-гранные призмы
15	C ₁₀ H ₇ —2—	82	185—190	4-угольн. таблицы или призмы
16	C ₁₄ H ₉ O ₂ —1—	56	245—250	Неопределенная
17	C ₁₄ H ₉ O ₂ —2—	40	ок. 250	Бородавчатая

ангидриды берут в хлороформ, растворитель полностью испаряют в вакууме, кристаллический остаток ангидрида промывают ледяной уксусной кислотой и эфиром. В остальных случаях реакционную массу обрабатывают водой со льдом, осадок ангидрида фильтруют и промывают по-предыдущему. Ангидриды α - и β -антрахинонсульфокислот имеют слабую желтоватую окраску, остальные — белоснежны.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
23 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

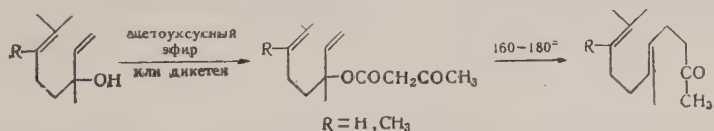
- ¹ H. Meyer, K. Schlegel, Monatsch., **34**, 561 (1913); H. Meyer, *ibid.*, **36**, 73 (1915); Lieb. Ann., **433**, 327 (1923). ² A. F. Holliman, Rec. Trav. Chim., **48**, 107 (1929); Chem. Abstr., **24**, 835 (1930). ³ M. Boyle, J. Chem. Soc., **95**, 1683 (1909). ⁴ В. О. Лукашевич, ДАН, **112**, № 5 (1957). ⁵ W. R. H. Hurttley, S. Smil, J. Chem. Soc., **1926**, 1821. ⁶ A. Michael, A. Adair, Ber., **10**, 583 (1887); H. Kuzynski, L. Kuzynski, E. Sucharda, Roczniki Chem., **18**, 625 (1938); Chem. Abstr., **34**, 3246 (1940). ⁷ В. О. Лукашевич, ДАН, **99**, № 6, 995 (1954). ⁸ E. C. White, S. F. Acree, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1197 (1919). ⁹ L. Field, J. Am. Chem. Soc., **74**, 394 (1952). ¹⁰ L. Field, P. H. Settlage, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1222 (1954).

Академик И. Н. НАЗАРОВ, Л. А. ЯНОВСКАЯ, Б. П. ГУСЕВ,
С. М. МАКИН и И. И. НАЗАРОВА

СИНТЕЗ ГЕРАНИЛАЦЕТОНА, 3-МЕТИЛГЕРАНИЛАЦЕТОНА, ПСЕВДОИОНОНА И ПСЕВДОИРОНА

В ходе систематических работ в области синтеза изопrenoидных соединений ⁽¹⁾ наше внимание привлекла небольшая статья Кэррола ⁽²⁾, где сообщалось, что при нагревании линалоола с ацетоуксусным эфиром в присутствии небольшого количества алкоголята натрия образуется геранилацетон с выходом 40—45%. Этот способ позднее был использован также другими авторами ^(3, 4) для получения геранилацетона и некоторых его аналогов. Интересный вариант синтеза Кэррола был предложен Каймелом и Липпе ⁽⁵⁾. Взаимодействием линалоола с дикетеном в присутствии металлического натрия авторы получили с выходом 61% линалилацетоацетат, пироллиз которого при 170—235° дал геранилацетон с выходом 78%.

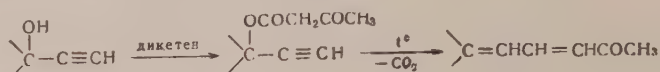
Мы подробно исследовали оба варианта синтеза на примере линалоола и 3-метиллиналоола с целью отработки метода получения геранилацетона и 3-метилгеранилацетона. Оказалось, что реакция между линалоолом или 3-метиллиналоолом и ацетоуксусным эфиром лучше всего проходит при температуре 160—180° без всяких катализаторов ⁽⁶⁾. Наилучшие выходы (65—70%) геранилацетона и 3-метилгеранилацетона достигнуты при использовании избытка ацетоуксусного эфира и при возможно более быстром протекании реакции. В процессе реакции выделяется до 90—95% теоретического количества углекислого газа (содержание CO₂ по анализу свыше 99%) и отгоняется почти теоретическое количество спирта, содержащего примесь ацетона. Следует отметить, что отгонка спирта завершается значительно раньше, чем выделение углекислого газа. Исходя из этих данных можно полагать, что реакция образования геранилацетона и 3-метилгеранилацетона протекает через стадию ацетоацетата по схеме:



Этот механизм был нами доказан ⁽¹⁾ при реакции между диметилвинилкарбинолом и ацетоуксусным эфиром, где удалось выделить ацетоацетат диметилвинилкарбинола, пиролиз которого дает метилгептенон.

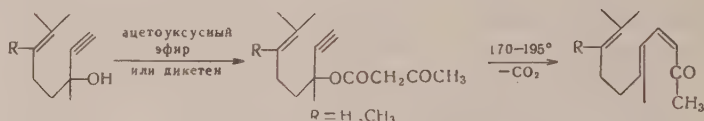
При изучении второго варианта синтеза мы установили, что ацилирование линалоола и 3-метиллиналоола дикетеном лучше всего вести в присутствии пиридина или триэтиламина, а не металлического натрия. В разработанных нами условиях выход соответствующих ацетоацетатов составляет 90%. Пиролиз ацетоацетатов лучше проводить возможно быстрее при температуре 160—200°. Обе стадии реакции — ацилирование и пиролиз — можно проводить без выделения и очистки промежуточного ацетоацетата. Опираясь на полученные данные, мы решили исследовать оба варианта реакции на примере дегидролиналоола и 3-метилдегидролиналоола с целью отработки методов синтеза псевдоионона и псевдоирона. К моменту начала

нашей работы была опубликована статья Лейси⁽⁷⁾, который на примере диметилэтинилкарбинола и некоторых других простейших этинилкарбинолов показал возможность синтеза диенонов по общей схеме:



Вторую стадию реакции — пиролиз ацетоацетата — Лейси проводил в присутствии небольших количеств *n*-толуолсульфокислоты. Этот путь получения диенонов был детально исследован в нашей лаборатории на целом ряде тритичных ацетиленовых спиртов⁽⁸⁾. В ходе нашей работы в печати появилась краткая заметка Нава⁽⁹⁾ о возможности использования реакции между дегидролиналоолом или 3-метилдегидролиналоолом и ацетоуксусным эфиром или дикетеном для синтеза псевдоионона и псевдоирона. Затем Нав⁽¹⁰⁾ подробно описал методику получения 3-метилпсевдоирона из 3-метилдегидролиналоола и α -метилацетоуксусного эфира. Наконец, недавно Н. А. Преображенский с сотрудниками⁽¹¹⁾ сообщили о получении псевдоионона из дегидролиналоола и дикетена через ацетоацетат дегидролиналоола.

Мы изучили оба эти варианта синтеза и установили, что реакция между дегидролиналоолом или 3-метилдегидролиналоолом и ацетоуксусным эфиром лучше всего проходит при нагревании в атмосфере азота при 170—180° в отсутствие катализаторов. В этих условиях выход псевдоионона и псевдоирона составляет около 55%.



Ацилирование дегидролиналоола или 3-метилдегидролиналоола дикетеном проходит лучше всего в присутствии пиридина или триэтиламина при температуре 70—80°. Пиролиз полученных таким образом ацетоацетатов дегидролиналоола и 3-метилдегидролиналоола проводился при 185—195°. В процессе пиролиза выделяется примерно 80—85% теоретического количества углекислого газа (содержание CO_2 по анализу свыше 90%). Выход псевдоионона и псевдоирона, считая на исходный дегидролиналоол или 3-метилдегидролиналоол, составляет 50—55%.

При циклизации полученного таким образом псевдоионона с помощью смеси серной и ледяной уксусной кислот⁽¹²⁾ образовался ионон с выходом 65%

Экспериментальная часть

1. Получение геранилацетона. а) Смесь 77 г (0,5 моля) линалоола и 130 г (1 моль) ацетоуксусного эфира быстро нагрели до 160—180° (воздух предварительно вытеснен азотом) и поддерживали эту температуру до прекращения выделения газа (примерно 3—4 часа). Выделилось около 10 л углекислого газа (88% теории) и отогналось 25,8 г спирта (т. кип. 75—78°). Двукратной разгонкой остатка выделено 70 г (около 70%) геранилацетона с т. кип. 92—94°/3 мм, 1,4674; $\lambda_{\text{макс}}$ (в метаноле) 291 м ($\lg \epsilon = 2,42$).

Найдено %: С 80,55; 80,49; Н 11,37; 11,42
 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено %: С 80,35; Н 11,41

Семикарбазон, т. пл. 95—96° (из спирта).

Найдено %: N 16,42; 16,42
 $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3$. Вычислено %: N 16,71

б) К смеси 15,4 г (0,1 моля) линалоола и 0,6 г пиридина за 15 мин. до-
или 10 г (0,11 моля) дикетена, затем смесь перемешивали 2 часа при
натной температуре и 2 часа при 60—65°. Продукт промыли раствором
карбоната, водой и высушили сульфатом магния. Разгонкой выделе-
20,4 г (85% теории) линалилацетоацетата с т. кип. 132—134° при
мм; n_D^{20} 1,4706.

18,8 г полученного линалилацетоацетата нагревали при 165—200° в
течение 30 мин. Выделилось 920 мл углекислого газа. Двухкратной разгон-
кой выделено 10,8 г (70% теории) геранилацетона с т. кип. 88—89°/1 мм;
1,4664. Семикарбазон плавился при 94—94,5° и не дал депрессии с пре-
дущим образцом.

2. Получение 3-метилгеранилацетона (I, R=CH₃).
Из 20 г 3-метиллиналоола и 35 г ацетоуксусного эфира аналогично
предыдущему (опыт 1 а) получено 18 г 3-метилгеранилацетона с т. кип.
—107° при 2 мм; n_D^{19} 1,4702.

Найдено %: С 79,48; 79,54; Н 11,59; 11,54
C₁₄H₂₄O. Вычислено %: С 80,71; Н 11,67

Семикарбазоны плавилась при 101—102° и 138—139°. б) Взаимодей-
ствием 19 г 3-метиллиналоола и 13 г дикетена в присутствии 0,5 мл пири-
дина при 70° получен ацетоацетат, который был подвергнут пиролизу при
—190°, как описано в опыте 1 б. Двухкратной разгонкой выделено
5 г 3-метилгеранилацетона с т. кип. 106—108°/2 мм; n_D^{20} 1,4697.

3. Получение псевдоионона. а) Реакция между 152 г
дегидролиналоола и 260 г ацетоуксусного эфира проведена при 170—
180° за 4,5 часа аналогично предыдущему (опыт 1 а). После отгонки летучих
вещей до 100°/10 мм, остаток кипятился и перемешивался с тройным объ-
ем 25%-го бисульфита натрия в течение 5 часов. После двухкратной
промывки смеси эфиром бисульфитное производное псевдоионона разлага-
лось 10%-м едким натром в присутствии эфира обычным путем. Разгонкой
сильной вытяжки выделено 106 г (55% теории) псевдоионона с т. кип. 123—
125° при 4 мм, n_D^{20} 1,5310; $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) 280 мμ ($\lg \varepsilon=4,36$); 2,4-динитро-
фенилгидразон, т. пл. 146—146,5° (из спирта).

Найдено %: N 15,12; 14,97
C₁₄H₂₃ON₃. Вычислено %: N 15,05

Смесь 15,2 г дегидролиналоола и 10 г дикетена нагревали в присутствии
этиламина при 75—80° в течение 3 часов. Продукт растворили в эфире,
промыли 5%-ным раствором бикарбоната и высушили сульфатом магния.
Разгонкой выделено 21,2 г (90% теории) ацетоацетата дегидролиналоола
с т. кип. 95—96° при 0,07 мм; n_D^{20} 1,4685/ d_4^{20} 0,9879.

Найдено %: С 71,40; 71,60; Н 8,60; 8,52
C₁₄H₂₀O₃. Вычислено %: С 71,14; Н 8,53

Пиролиз 11,8 г ацетоацетата дегидролиналоола проведен при 185—195°
в течение 25 мин. Разгонкой выделено 4,8 г (50% теории) псевдоионона
с т. кип. 89—90° при 0,1 мм; n_D^{20} 1,5285; $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) 281 мμ ($\lg \varepsilon=4,38$).

Найдено %: С 80,97; 80,99; Н 10,30; 10,43
C₁₃H₂₀O. Вычислено %: С 81,19; Н 10,49

2,4-динитрофенилгидразон получен в виде двух изомеров с т. пл. 147—148°
(7%) и с т. пл. 117—118° (7%).

Для псевдоионона, полученного из природного цитраля, $\lambda_{\text{макс}}$ (в изоокта-
не) 282 мμ ($\lg \varepsilon=4,37$).

Циклизация псевдоионона (13). 96 г псевдоионона добав-
ляли по каплям за 35 мин. при 5—15° в смесь 240 г ледяной уксусной кислоты

и 400 г серной кислоты (d 1,84). Смесь перемешивали 30 мин. при 28—30° вылили на лед, извлекли толуолом. Органический слой промыли насыщенным раствором бикарбоната, растворитель отогнали в небольшом вакууме и остаток перегоняли с водяным паром при 30—35 мм до полной отгонки масла. Дистиллат извлекли эфиром, эфирный слой высушили сульфатом магния и разогнали. Выделено 63 г (65% теории) ионона с т. кип. 94—96° при 1 мм; n_D^{20} 1,5190 (содержание β -формы 97%).

Найдено %: С 81,07; 80,88; Н 10,23; 10,44
 $C_{13}H_{20}O$. Вычислено %: С 81,19; Н 10,49

Получен семикарбазон β -ионона с т. пл. 148—149° (из водного метанола).

4. Получение псевдоиона. а) Нагреванием смеси 25 г 3-метилдегидролиналоола и 40 г ацетоуксусного эфира при 180—190° в течение 4 часов получена смесь изомерных псевдоионов. Двукратной разгонкой выделено 15,8 г (51% теории) псевдоиона с т. кип. 118—120° при 1 мм; n_D^{20} 1,5140—1,5284; d_4^{20} 0,9117—0,9097. Для фракции с т. кип. 118—120° при 1 мм:

Найдено %: С 81,08; 80,95; Н 10,62; 10,58

Для фракции с т. кип. 124—129° при 1 мм:

Найдено %: С 81,03; 80,75; Н 10,73; 10,63
 $C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: С 81,49; Н 10,74

2,4-динитрофенилгидразон разделен кристаллизацией из спирта и смеси спирта с этилацетатом на изомеры с т. пл. 153—154° и 120—121°. б) Взаимным действием 20 г 3-метилдегидролиналоола и 12 г diketена в присутствии 0,5 мл пиридина при 70° был получен ацетоацетат, который промыли насыщенным раствором бикарбоната натрия, извлекли эфиром и высушили сульфатом магния. Остаток после удаления эфира без перегонки подвергли пиролизу обычным способом при 180—200° в течение 40 мин. После обычной обработки разгонкой выделили 13,1 г (53% теории) смеси изомерных псевдоионов с т. кип. 102—115° при 1 мм, n_D^{20} 1,5192—1,5280.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Назаров с соавт., ДАН, **114**, № 4 (1957). ² M. F. Carroll, J. Chem. Soc. **1940**, 704. ³ Ch. Tavel, Helv. Chim. Acta, **33**, 1266 (1950). ⁴ Y.-R. Naves, P. Ardiizio, Bull. Soc. Chim. France, **1188** (1950). ⁵ W. Kimel, A. C. Core, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1922 (1943). ⁶ J. Colonge, E. Fichet, Bull. Soc. Chim. France, № 3, 415 (1955). ⁷ R. W. Lacey, J. Chem. Soc., **1954**, 827. ⁸ И. Н. Назаров с соавт., ДАН **114**, № 6 (1957). ⁹ Y.-R. Naves, C. R., **240**, 1437 (1955). ¹⁰ Y.-R. Naves, Bull. Soc. Chim. France, № 11, 1479 (1955). ¹¹ Гл. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Н. А. Преображенский, ДАН, **107**, 103 (1956). ¹² Y.-R. Naves, P. Ardiizio, Bull. Soc. Chim. France, № 5, 661 (1954).

Н. Ф. ОРЛОВ

**НОВЫЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ
АЛЮМИНИЙКРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
ТИПА $R_3SiOAlX_2$**

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 12 III 1957)

Соединения типа $R_3SiOAlX_2$ (где $X=Cl, Br$) в литературе не описаны. В работе М. Г. Воронкова, Б. Н. Долгова и А. Н. Дмитриевой ⁽¹⁾ имеется предположение о возможности образования соединений подобного типа,

Таблица 1

Свойства гексаалкилдисилоксанов

Соединение	Т. кип., °C	Давление, мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
					выч.	найд.
$(CH_3)_6Si_2O$	100,5	765	0,7625	1,3765	48,92	48,89
$(CH_3)_4(C_2H_5)_2Si_2O$	150,5	750	0,7969	1,4012	48,18	58,09
$(CH_3)_2(C_2H_5)_4Si_2O$	192	760	0,8199	1,4179	67,44	67,13
$(C_2H_5)_6Si_2O$	231	760	0,8443	1,4330	76,70	75,87

Таблица 2

Свойства триалкилгалогенсиланов

Соединение	Т. кип., °C	Давление, мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
					выч.	найд.
$(CH_3)_3SiCl$	58	760	0,8549	1,3870	29,91	29,93
$C_2H_5(CH_3)_2SiCl$	90,5	745	0,8756	1,4050	34,54	34,34
$CH_3(C_2H_5)_2SiCl$	119,5	732	0,882	1,4180	39,17	39,05
$(C_2H_5)_3SiCl$	145,5	753	0,8963	1,4300	43,80	43,44
$(CH_3)_3SiBr$	80	768	1,1725	1,422	32,91	33,18
$C_2H_5(CH_3)_2SiBr$	111	750	1,1548	1,4345	37,54	37,72
$CH_3(C_2H_5)_2SiBr$	138	760	1,1426	1,4460	42,17	42,27
$(C_2H_5)_3SiBr$	163	760	—	1,4570	—	—

выделены они не были. Краткое сообщение о выделении $(CH_3)_3SiOAlCl_2$ и реакции триметилэтоксисилана с хлористым алюминием сделано Ммлером ⁽²⁾, однако автор не приводит ни констант соединения, ни данных анализа и указывает, что выделенное им соединение не перегоняется в вакууме.

Нами разработан метод синтеза соединений указанного выше типа путем превращения эквимолекулярных количеств гексаалкилдисилоксана с галогидом алюминия при одновременной отгонке соответствующего триалкил-

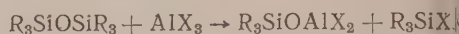
Таблица 3

Триалкилсилоксиалюминийдигалогениды

Соединение	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	Т. пл., °С	Si, %		Al, %		Галоген, %	
				выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2$	102	4	88	15,01	14,75;	14,42	14,58;	37,90	37,97;
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOAlCl}_2$	125	4	46,5	13,97	13,50;	13,41	13,70;	35,26	35,00;
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOAlCl}_2$	143	4	33*	13,06	12,95;	12,54	12,52;	32,96	32,81;
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlCl}_2$	173	4	43*	12,26	12,28;	11,77	11,74;	30,94	30,89;
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlBr}_2$	127	4	111,5—113	10,17	9,96;	9,77	9,46;	57,91	57,6;
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOAlBr}_2$	150	2,5	66	9,67	9,67;	9,30	9,20;	55,45	55,00
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOAlBr}_2$	173	3,5	55	9,24	9,22;	8,87	8,75;	52,57	52,17
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlBr}_2$	181	3	73*	8,83	8,58;	8,48	8,44;	50,25	50,12;

* Т. пл. дважды перегнанных веществ (без перекристаллизации).

галогенсилана. Нагревание реакционной смеси прекращается, когда ее температура превысит примерно на 20—30° температуру кипения исходного гексаалкилдисилоксана. Реакция протекает с выходом 70—85% по следующей схеме:



Триалкилсилоксиалюминийдигалогениды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, перегоняющиеся в вакууме, устойчивые на сухом воздухе и бурно реагирующие с водой. Они легко растворяются в эфире, бензоле, четыреххлористом углеороде и гексане.

В отличие от гексаалкилдисилоксанов, гексахлордисилоксан в аналогичных условиях с хлористым алюминием не реагирует.

Экспериментальная часть

Исходные гексаалкилдисилоксаны, перегнанные над натрием, имели константы, представленные в табл. 1. AlBr_3 был марки ч. д. а., AlCl_3 — возогнанный в вакууме. Все опыты проводились в отсутствие влаги воздуха в перегонной колбе в 10-сантиметровым елочным дефлегматором, соединенным с холодильником Либиха и приемником. Два термометра — в колбе и в дефлегматоре — позволяли контролировать температуру реакционной смеси в колбе и температуру отходящих паров триалкилгалогенсиланов. Последние перегонялись вторично, после чего имели константы, указанные в табл. 2.

Триалкилсилоксиалюминийдигалогениды выделялись либо перекристаллизацией из гексана, либо разгонкой в вакууме.

Температура плавления определялась в запаянных капиллярах.

Анализ на галоген производился из отдельных навесок титрованием воднодиоксанового раствора вещества по Фольгарду. Определение кремния производилось мокрым сожжением вещества смесью олеума и азотной кислоты.

Осадок SiO_2 после прокаливания при 1000° обрабатывался для контроля есью серной и плавиковой кислот. Алюминий определялся в фильтрате после отделения кремневой кислоты осаждением аммиаком в присутствии тилрота. Осадок гидрата окиси алюминия прокаливался до Al_2O_3 при 1000° .

Синтез $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOAlCl}_2$. Смесь 43,6 г (0,2 г-моля) тетраилдиметилдисилоксана и 26,6 (0,2 г-моля) хлористого алюминия постепенно нагревалась. При температуре в колбе 135° начал отгоняться метилэтилхлорсилан. Нагревание продолжалось в течение 1 часа и было прешено, когда температура в колбе достигла 210° , а температура отходящих паров была равна 122° . Всего выделилось 24 г $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ (87,5% ории) с т. кип. $116\text{--}122^\circ$. Остаток в колбе был перегнан в вакууме, при ом было получено 36 г метилдиэтилсилоксиалюминийдихлорида с т. кип. $143\text{--}147^\circ/4\text{ мм}$ (83,5% теории).

Константы, указанные в табл. 3, получены после вторичной вакуумной згонки.

Синтез $(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlBr}_2$. В перегонную колбу с 65 г (0,4 г-ля) гексаметилдисилоксана помещалось 80,0 г (0,3 г-моля) AlBr_3 . Через мин. содержимое колбы самопроизвольно разогрелось и закипело, при ом весь AlBr_3 растворился. Реакционная смесь была нагрета, и триметил-омсилан начал отгоняться. При температуре в колбе 115° нагрев был прешен. Было собрано 36 г (67%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ с т. кип. $79\text{--}81^\circ$ и 6 г смеси иметилбромсилана с гексаметилдисилоксаном с т. кип. $81\text{--}92^\circ$. При ох-ждении до комнатной температуры все содержимое колбы закристалли-валось. Дважды перекристаллизованный из гексана триметилсилокси-юминийдибромид имел константы, данные в табл. 3.

Выход сырого продукта около 70 %.

Реакция AlCl_3 с гексахлордисилоксаном. Смесь 5 г (0,1 г моля) гексахлордисилоксана (т. кип. $134^\circ/760\text{ мм}$) и 13,3 г (1 г-моля) AlCl_3 нагревалось до кипения в течение 5 час., при этом темпе-тура смеси все время оставалась равной $133\text{--}134^\circ$. При перегонке был лучен лишь неизмененный гексахлордисилоксан.

Гидролиз $(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2$. В делительную воронку с 50 мл ды добавлялось при перемешивании в течение 30 мин. 9,35 г (0,05 г-моля) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2$. Органический слой в количестве 3,3 г (81,5%) был отделен высушен над поташом. После перегонки гексаметилдисилоксан имел сле-ющие константы: т. кип. $100,0^\circ$, d_4^{20} 0,7647, n_D^{20} 1,3768. Литературные нные⁽³⁾: т. кип. $100,4^\circ$, d_4^{20} 0,7637, n_D^{20} 1,3774.

Автор пользуется случаем выразить искреннюю благодарность проф. Н. Долгову за руководство работой и М. Г. Воронкову за ценные советы.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4 III 1957₁

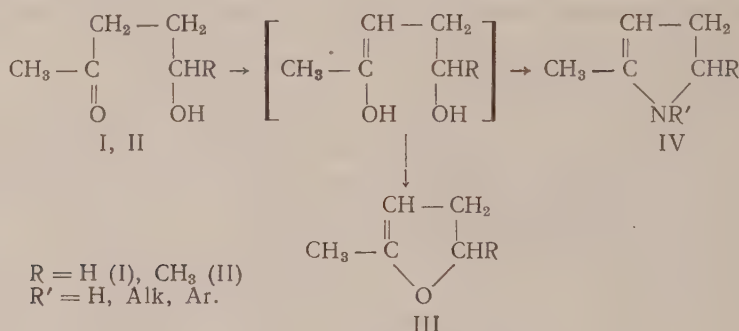
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Н. А. Дмитриева, ДАН, **84**, 959 (1952).
V. Simileg, Angew. Chem., **67**, № 22, 709 (1955). ² М. Г. Воронков, ЖОХ,
469 (1955).

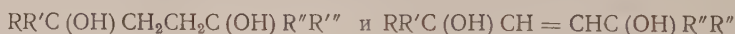
Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ, М. А. ВОЛОДИНА,
Н. Л. ПОДЛЕСОВА и Н. Е. ГОЛУБЕВА

СИНТЕЗ ПИРРОЛОВ, ПИРРОЛИНОВ И ПИРРОЛИДИНОВ ИЗ γ -КЕТОАЛКОГОЛЕЙ

Ранее мы показали ⁽¹⁾, что реакция гидроаминирования γ -кетоспиртов формамидом или его N-замещенными приводит к образованию азотсодержащего гетероцикла. Продуктами реакции были получены пирролидиновые соединения. Процесс образования пятичленного азотсодержащего гетероцикла из γ -кетоспиртов (I, II) можно также себе представить путем отщепления воды от молекулы спирта и аммиака (или амина) на дегидратирующем катализаторе. Продуктом такого превращения должен быть соответствующий Δ^2 -пирролин (IV).

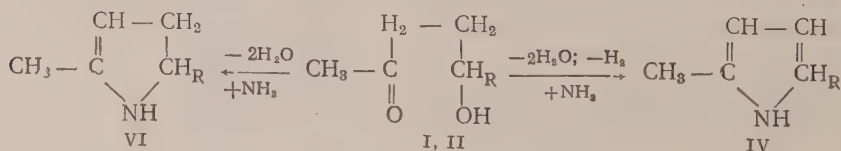


Вполне возможно, что одним из продуктов реакции является гомолог 4,5-дигидрофурана (III). Вероятность такого рода превращений подтверждалась сведениями, опубликованными в литературе для случаев каталитической дегидратации 1,4-диолов типа



и их совместной каталитической дегидратации с аммиаком, алкил- и арил-аминами ⁽²⁻⁴⁾. Ю. К. Юрьев и И. К. Коробицына ⁽⁴⁾ показали, что совместная каталитическая дегидратация цис-бутен-2-диола-1,4 приводит к образованию цикла Δ^3 -пирролина только в случае использования анилина. При взаимодействии цис-бутен-2-диола-1,4 с аммиаком они обнаружили только следы пиррола и совершенно не выделили Δ^3 -пирролина.

Мы поставили перед собой задачу изучить отношение γ -кетоалкоголей к дегидратирующим катализаторам с целью изыскания пути синтеза сравнительно мало изученных и трудно доступных Δ^2 -пирролинов, а также продуктов их дегидрогенизации — пирролов.



Подобный метод синтеза Δ^2 -пирролинов и поведение γ -кетоалкоголей в условиях контакта над дегидратирующими и дегидрирующими катализаторами до сих пор в литературе не были описаны.

Объектами в нашем исследовании послужили γ -ацетопропиловый (I) и оричный γ -ацетобутиловый (II) спирты.

Оказалось, что превращение γ -ацетопропилового спирта в токе аммиака при 450° на окиси алюминия и Pd на асбесте (аналогично Ni/Al₂O₃) приводит к образованию α -метилпирролидина (V), α -метилпиррола (I) с выходом 10—20% и в небольшом количестве α -метил- Δ^2 -пирролина (IV).

По-видимому первичным продуктом реакции является α -метил- Δ^2 -пирролин; последний в условиях контакта претерпевает диспропорционирование по типу необратимого катализа Зелинского⁽⁵⁾, давая и VI.

Образование α -метилпиррола может быть вызвано дегидрогенизацией метил- Δ^2 -пирролина как под влиянием Pd, так и под влиянием самой окиси алюминия. Последние случаи наблюдались Ю. К. Юрьевым и И. К. Кобицыной при каталитическом превращении цис-бутен-2-диола-1,4 с анином⁽⁴⁾.

Изучение реакции на окиси алюминия без Ni и Pd показало, что основным продуктом реакции является α -метил- Δ^2 -пирролин (45%), α -метилпиррол в этих условиях получается в очень малых количествах. Следовательно в нашем случае окись алюминия на дегидрогенизацию IV практически не влияет.

При проведении реакции кетоспиртов (I и II) с аммиаком на окиси алюминия с металлами (Ni, Pd) и без металлов при 450° происходит образование большого количества высококипящих смолообразных веществ. Чтобы избежать этого, мы попытались применить более «мягкий», описанный для процессов дегидроциклизации анилов катализатор — окись хрома/медь/угле⁽⁶⁾.

Показано, что температура 600° и выше для нашего объекта оказалась слишком высокой и вызывала сильное осмоление вещества и крекинг. При более низких температурах (480 — 500°) из γ -ацетопропилового спирта (I) в токе аммиака был получен в качестве основного продукта реакции γ -метил- Δ^2 -пирролин (25%) (IV) и лишь следы α -метилпирролидина (V) и метилпиррола (VI).

При использовании хромомедного катализатора процесс аминирования I сопровождается образованием значительного количества 2-метил-4,5-дигидрофурана (III).

Подобные превращения в аналогичных условиях мы наблюдали и для оричного γ -ацетобутилового спирта.

Таким образом, наиболее благоприятными условиями для образования метил- Δ^2 -пирролина из γ -ацетопропилового спирта оказались катализатор γ -окись алюминия и температура 310 — 320° .

Найдя удовлетворительные условия синтеза α -метил- Δ^2 -пирролина, мы решили использовать γ -кетоспирты (I, II) для синтеза серии мало изученных и интересных соединений Δ^2 -пирролиновых оснований.

Как известно, некоторые гомологи Δ^2 -пирролина имеют практическое значение в качестве фотосенсибилизаторов⁽⁷⁾.

Нам удалось показать, что при пропускании кетоспиртов (I и II) в токе аммиака или амина или в смеси с ароматическим амином над окисью алюминия при 310 — 320° происходит образование Δ^2 -пирролиновых оснований с выходом 25—55%. При более низких температурах реакции (280 — 290°) полученные пирролиновые основания содержат значительную примесь соответствующих 4,5-дигидрофуранов (III).

Изучение механизма реакции не являлось прямым предметом нашего исследования и подлежит дальнейшему изучению. По всей вероятности более детальная разработка условий реакции (применение других дегидра-

тирующих катализаторов ⁽³⁾, активация окиси алюминия ⁽²⁻⁴⁾) позволила несколько повысить выход пирролиновых оснований.

Предварительные исследования свойств некоторых полученных таким методом Δ^2 -пирролинов показали, что они легко дают галоидалкилаты

Таблица 1

Исходные вещества	Катализатор	Температура, °C	Получено, %			
			III	IV	V	VI
γ -Ацетопропиловый спирт (I)	Аммиак	$Al_2O_3 + Pd$ 450 Al_2O_3 330—350 $Cr_2O_3 Cu C$ 480—500	—	5	10	20
Вторичный γ -ацетобутиловый спирт (II)	Аммиак	Al_2O_3 330—350 $Cr_2O_3 Cu C$ 480—500	—	35	3	5
			20	20	4	5
			—	30	5	6
			18	22	3	4

присоединяют бром при действии на них диоксандибромидом, реагируют с реактивом Гриньяра, некоторые из них реагируют с фенилизотиоцианатом и т. д.

Таблица 2

Исходные вещества	R и R ₁ пирролинового основания	Т. пл. пикрата, °C	Анализ пикрата, % N	
			найд.	выч.
$CH_3CO(CH_2)_2CH_2OH$	NH_3	$R=H^{(8)}$ $R'=H$	120—120,5	18,01 17,82
То же	CH_3NH_2	$R=CH_3^{(10)}$ $R'=H$	216—218	17,17 17,01
» »	$C_6H_5NH_2$	$R=C_6H_5^{(11)}$ $R'=H$	103—105	14,22 14,44
» »	$n-CH_3C_6H_4NH_2$	$R=n-CH_3C_6H_4^{(11)*}$ $R'=H$	124—126	14,15 13,89
$CH_3CO(CH_2)_2CHONHCH_3$	NH_3	$R=H^{(12)}$ $R'=CH_3$	131—132	17,25 17,38

Примечание. Катализатор — окись алюминия. Температура 308—315°.

* Температура плавления пикрата N-*n*-толил-2-метил- Δ^2 -пирролина отклоняется от литературных данных, однако данные анализа пикрата и *MRD* основания не позволяют сомневаться в чистоте полученного N-*n*-толил-2-метил- Δ^2 -пирролина.

Положение двойной связи в полученных пирролинах нельзя пока считать вполне доказанным, но вероятнее всего они являются Δ^2 пирролинами. Это подтверждается изучением некоторых свойств полученных пирролинов и их идентичностью с веществами заведомо известного строения.

Предварительные испытания некоторых полученных Δ^2 -пирролинов в Институте фармакологии АМН СССР (лаборатория проф. С. В. Андреева) показали значительную их физиологическую активность.

Экспериментальная часть *

В исследовании использовался продажный ацетопропиловый спирт, который после перегонки в вакууме имел следующие свойства: т. кип. $4-115^{\circ}/30$ мм, n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 1,0068 (8).

Вторичный γ -ацетобутиловый спирт был получен конденсацией натрий-этоуксусного эфира с окисью пропилена (9): т. кип. $60-61/4$ мм; n_D^{20} 1,4328; d_4^{20} 0,9634. В опытах использовались катализаторы: продажная Al_2O_3 , Pd на асбесте; Ni/Al_2O_3 , Cr_2O_3/Cu на угле. Условия катализа были следующие: диаметр трубки 13 мм, длина слоя катализатора 40 см (в случае Al_2O_3 и Pd — 35 см Al_2O_3 и 20 см Pd на асбесте), скорость пропускания спирта 0,5 мл/мин, аммиак (из баллона) или пропускание смеси кетоспирта с амином в отношении 1 : 2.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1 и 2.

В табл. 1 приводятся результаты опытов совместной каталитической гидратации γ -ацетопропилового и вторичного γ -ацетобутилового спиртов аммиаком на окиси алюминия с Pd, окиси алюминия без Pd и хромомедью на катализаторе.

Константы полученных при этом веществ близки к литературным данным. Пирролидины и Δ^2 -пирролины охарактеризованы пикратами.

В табл. 2 приводятся результаты превращений кетоспиртов (I и II) аммиаком и аминами на окиси алюминия. Полученные Δ^2 -пирролины охарактеризованы пикратами. Все пикраты проанализированы. Константы полученных Δ^2 -пирролинов соответствуют литературным данным.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Терентьев, М. А. Володина, ДАН, **88**, 845 (1953). ² Ю. К. Юрьев, Г. Медовщиков, ЖОХ, **9**, 628 (1939). ³ Англ. пат. 505904 (1939); Chem. Abstr., **9**, 9328 (1939); Англ. пат. 508548 (1939), Chem. Abstr., **34**, 779 (1940); Англ. пат. 510615 (1939), Chem. Abstr., **34**, 5092 (1940); Англ. пат. 510949 (1939), Chem. Abstr., **34**, 5466 (1940); Англ. пат. 2421650 (1947), Chem. Abstr., **41**, 5552 (1947). ⁴ Ю. К. Юрьев, И. К. Корольков и др., Вестн. МГУ, **2**, 37 (1951). ⁵ Ю. К. Юрьев, Т. Б. Дубровина, П. Трегубов, ЖОХ, **16**, 843 (1946). ⁶ C. Hansch, D. G. Crosly, M. Saks, J. Am. Chem. Soc., **73**, 704 (1951). ⁷ П. С. Угрюмов, ЖОХ, **20**, 1848 (1950). ⁸ И. Л. Кнунянц, Г. В. Челинцев, Е. Д. Осетрова, ДАН, **1**, 312 (1934). ⁹ R. Adams, C. A. Van der Werf, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1184 (1950). ¹⁰ R. L. Smith, Chem. Listy, **27**, 97, 121 (1933). ¹¹ J. Markwaller, J. prakt. Chem., (2), **75**, 1 (1907). ¹² C. Evans, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5230 (1951).

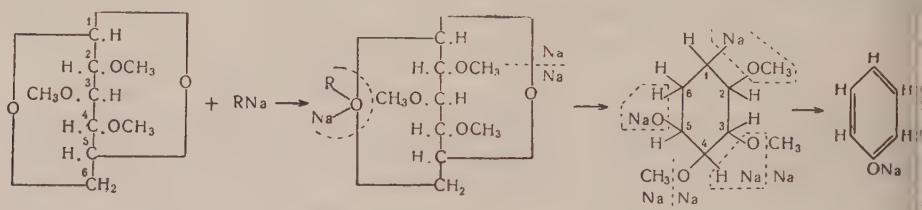
* Некоторые синтезы выполнены при участии В. В. Дорохова и Б. С. Кикоть.

Н. Н. ШОРЫГИНА и Г. В. ПЕРФИЛОВА

О ПРЕВРАЩЕНИИ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 I 1957)

Впервые переход от углеводов к карбоциклическим соединениям в лаборатории был осуществлен Михеевым (1), получившим при действии серебра на 1,6-дйоддиметиленманнит при нагревании (165—170°) в течение 8 часов диметилентетраоксициклогексан. Первая успешная попытка превращения углеводов в ароматические соединения была осуществлена П. П. Шорыгиной и Н. Н. Шорыгиной (2): при действии металлического натрия в жидком аммиаке на триметиллевоглюкозан был получен фенол с выходом 34%. Авторами была предложена схема этого превращения, основанная на разложении металлическим натрием простых эфирных связей.



Настоящее сообщение является продолжением указанного исследования, целью которого является более детальное изучение этой интересной реакции.

Левоглюкозан был получен сухой перегонкой крахмала в вакууме с выходом 14%, его триметилловый эфир получен метилированием диметилсульфатом. Опыт, поставленный в условиях, аналогичных описанным (2), дал тот же результат — был получен фенол с выходом 31%.

Некоторые изменения в проведении реакции и выделении продуктов реакции позволили получить фенол с выходом 50—56% теории (согласно приведенной выше схеме).

Опыты проводились следующим образом: в ампулу объемом 300 мл помещалась навеска триметиллевоглюкозана, которая растворялась в сухом жидком аммиаке, а затем к раствору постепенно в течение 30 мин. прибавлялся металлический натрий. Ампула оставлялась в сосуде Дьюара с сухим льдом на ночь (18 час.), на следующий день ампула запаивалась и оставлялась при комнатной температуре. Конец реакции определялся по полному обесцвечиванию темно-синего раствора натрия в аммиаке. После вскрытия ампула охлаждалась, аммиак удалялся, и содержимое обрабатывалось сначала влажным эфиром, а затем водой, подкисленной H_2SO_4 . Эфирная вытяжка из кислого (по конго) водного раствора высушивалась безводным Na_2SO_4 . После отгона эфира оставался темно-коричневый сироп, из которого с водяным паром отгонялся фенол. Количественно фенол в отгоне определялся методом Коппешаара. Эфирная вытяжка из водного отгона после сушки и отгона эфира давала чистый фенол, закристаллизова-

ющийся при охлаждении и дающий характерный бензоат с т. пл. 68—
по реакции Шоттен—Баумана.

Результаты опытов (см. табл. 1) показали, что фенол является основным
дуктом реакции.

Периодическое встряхивание реакционной смеси после запаивания ам-
ы, как и ожидалось, ускорило реакцию почти в 5 раз (см. табл. 1; оп. 4, 5).
залось интересным выяснить также влияние количества натрия на выход
тола. Образование ярко-красных продуктов взаимодействия триметил-

Таблица 1

№№ п. п.	Взято в реакцию			Время реакции (сутки)	Выход фенола (%)	Примечания
	триметил- левоглюко- зан (мол.)	натрий (мол. на моль три- метиллево- глюкозана)	жидкий амми- ак (мл)			
1	0,005	6	15	16	50	
2	0,019	6	45	16	56	
3	0,02	6	50	16	54	
4	0,01	6	25	3	51	Встряхивание ампулы на качалке
5	0,005	6	15	3	55	То же

оглюкозана с металлическим натрием, исчезающих со временем, дает
можность предполагать, что натрийорганические соединения являются
межучточными в этой реакции.

Как видно из опытов, приведенных в табл. 2, выход фенола прямо про-
ционален количеству натрия до максимума, который соответствует
томам на молекулу триметиллевоглюкозана, необходимым для расщеп-
ия 3 эфирных групп.

В опытах с меньшим количеством натрия выделен непрореагировавший
метиллевоглюкозан; избыток натрия не увеличивает выхода фенола.
Этот факт имеет существенное значение, ибо он косвенно подтверждает
му реакции, предложенную П. П. Шорыгиным и Н. Н. Шорыгиной.

Таблица 2

№№ п. п.	Взято в реакцию			Время реакции (сутки)	Выход фенола (%)
	триметил- левоглюко- зан (мол.)	натрий (мол. на моль три- метиллево- глюкозана)	жидкий аммиак (мл)		
1	0,01	3	25	3	24,5
2	0,01	4,5	25	4	41,8
3	0,01	6	25	4	51
4	0,01	9	25	8	52

Как показали далее опыты, сведенные в табл. 3, на ход реакции влияет
температура: образование фенола зависит от времени предварительной
ержки реакционной смеси при температуре сухого льда. Чем меньше
а выдержка, тем быстрее протекала реакция, но выход фенола при этом
жался. Установлено минимальное время охлаждения, необходимое для
учения максимального выхода фенола. Помимо одноатомного фенола было
аружено образование двухатомных фенолов, пирокатехина и резорцина.

Из водного раствора после отгона фенола бралась эфирная вытяжка. После высушивания и удаления эфира оставался темный сироп, который хроматографировался. Были получены хроматограммы на крабовой бумаге.

Таблица 3

№№ п. п.	Взято в реакцию			Время охлажд. ампулы (час.)	Время до обесцвечивания реакц. смеси при комн. тем- пер. (час.)	Выход фено- (%)
	триметиллево- глюкозан (мол.)	натрий (мол. на моль три- метиллево- глюкозана)	жидкий аммиак (мл)			
1	0,005	6	15	2	3	40,6
2	0,005	6	15	5	3	44
3	0,005	6	15	8	50	48
4	0,005	6	15	10	50	55
5	0,005	6	15	19	50	53
6	0,005	6	15	25	50	51

нисходящим методом. Применялась смесь растворителей: бензол—петроле-
ный эфир — вода (1 : 1 : 1); обнаружителем служил диазотированный
сульфаниламид.

Работа по исследованию реакции карбоциклизации 1,6-ангидридо-
гексоз продолжается.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Michael, Lieb. Ann., 496, 77 (1932). ² П. П. Шорыгин, Н. Н. Мака-
рова-Землянская (Н. Н. Шорыгина), ДАН, 23, 908 (1939).

Х. Л. АРВАН и Н. В. ИВАНОВА

О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 I 1957)

Как уже сообщалось ранее ⁽¹⁾, для некоторых красителей в смешанных растворителях (вода — органический растворитель) наблюдается сдвиг полосы поглощения в сторону длинных волн по отношению к ее положению в каждом из чистых растворителей. Этот сдвиг не удалось связать с изменением физико-химических свойств растворителя (вязкости, показателя преломления и т. д.) при изменении его состава.

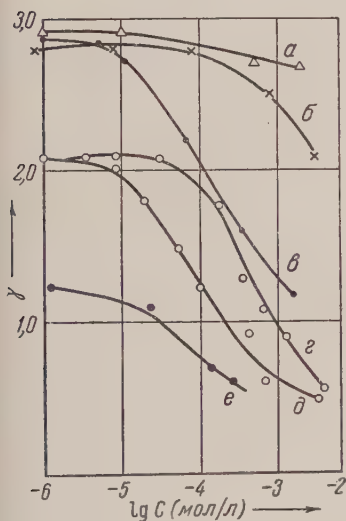


Рис. 1

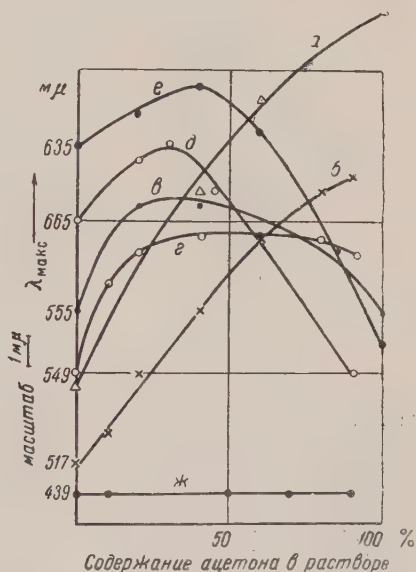


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения величины максимумов поглощения некоторых красителей от концентрации красителя в водных растворах: а — роза бенгальская, б — эозин, в — роданин В, г — пиронин Г, д — метиленовый голубой, е — толуидиновый голубой.

Рис. 2. Зависимость положения максимумов полос поглощения некоторых красителей от состава растворителя (вода — ацетон). Числа слева показывают величины максимумов полос поглощения в водных растворах: ж — тартрацин, остальные обозначения кривых те же, что на рис. 1.

омления, дипольного момента, объема и т. д.) при изменении его состава. В связи с этим было высказано предположение о смешанном сольватировании красителей в таких растворах.

Величина относительного сдвига полосы определяется как составом растворителя, так и свойствами растворенного красителя. В частности, существенной оказалась способность красителя к ассоциации в водных растворах.

Последнюю, как указывалось, можно характеризовать, в первом приближении, величиной γ — отношением максимумов длинноволновой и коротковолновой полос поглощения, приписываемым мономерам и димерам. Зависимость величины этого отношения от концентрации красителя в водном растворе определяет большую или меньшую склонность красителя к ассоциации. При этом следует рассматривать как крутизну наклона кривой γ , так и ту концентрацию красителя, при которой начинается отклонение кривой от горизонтального направления.

На рис. 1 представлена зависимость величины γ от концентрации для некоторых из исследованных красителей в водных растворах, а на рис. 2 — зависимость положения максимума полосы поглощения от состава смеси вода — ацетон для этих красителей. Из сравнения рисунков следует, что наибольшая зависимость формы полосы поглощения от концентрации, характеризуемая изменением величины γ , наблюдается для тех красителей, для которых имеет место наибольший сдвиг полосы поглощения в смесях относительно их положения в чистых растворителях (метиленовый голубой, родамин В, толудиновый голубой). Аналогично ведут себя родулиновый оранжевый, ночной голубой, нильский голубой и капри синий. Для тех красителей, у которых полоса поглощения в смесях занимает положение промежуточное между положениями в чистых растворителях, зависимость величины γ от концентрации красителя в водных растворах гораздо слабее (например, эозин и роза бенгальская).

Кроме того, монотонное смещение полосы поглощения при изменении состава растворителя наблюдается для тартрацина, конго красного и некоторых других красителей, спектры поглощения которых с изменением концентрации красителя почти не изменяются.

Для неассоциирующих соединений, фталимидов, аналогичное описанному выше немонотонное смещение полос поглощения при изменении состава смешанного растворителя (вода — диоксан) наблюдалось Клочковым⁽²⁾. Автор объяснил это зависимостью положения полос поглощения от диэлектрической постоянной растворителя. Действительно, в этом случае положение полос поглощения определяется диэлектрической постоянной растворителя как для чистых растворителей, так и для их смесей.

Для исследованных нами ассоциирующих красителей положение полос поглощения в смесях, как видно из рис. 3, не совпадает с положением их в чистых растворителях с соответствующими диэлектрическими постоянными. Более того, смещение спектра при изменении состава

смешанного растворителя противоположно тому, которое наблюдается при аналогичном изменении диэлектрической постоянной вследствие замены одного чистого растворителя другим. Ввиду этого учет влияния диэлектрической постоянной растворителя еще несколько усиливает относительное смещение спектров при смешанном сольватировании.

Из всех этих данных следует, что образование смешанных сольватов, характеризующееся смещением полос поглощения, наблюдается главным образом на ассоциирующих красителях. Возникает вопрос, не является ли необходимым для смешанного сольватирования наличие ассоциатов в растворе. Однако специально проведенное исследование показало, что отно-

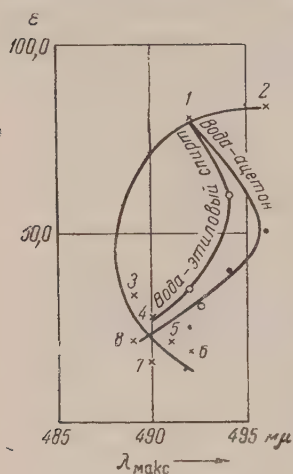


Рис. 3. Зависимость положения максимума полосы поглощения родулинового оранжевого NO от диэлектрической постоянной растворителя (для чистых растворителей и смесей): 1 — вода, 2 — формамид, 3 — метиловый спирт, 4 — этиловый спирт, 5 — пропиловый спирт, 6 — бутиловый спирт, 7 — амиловый спирт, 8 — ацетон

ительное смещение полосы поглощения не зависит от концентрации красителя, т. е. от его дисперсности.

Существенным в этом отношении является лишь тенденция данного красителя к ассоциации, т. е. его строение. В связи с параллелизмом процессов ассоциации и смешанного сольватирования можно предположить, что они обусловлены наличием одних и тех же групп в молекулах красителя и одними и теми же межмолекулярными силами. Подвижное равновесие в растворе определяется преобладанием одного процесса над другим. Этим следует, по-видимому, объяснить прекращение ассоциации красителей при возникновении смешанных сольватов ⁽¹⁾.

В заключение приносим благодарность проф. М. В. Савостьяновой за постоянный интерес и внимание к работе.

Поступило
21 X II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. Л. А р в а н, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 443 (1956). ² В. П. К л о ч к о в, Оптика и спектроскопия, 1, 4, 546 (1956).

Б. Н. БУШМАНОВ и Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБМЕНА $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$ НА ГРАНЯХ
ЦИНКОВОГО МОНОКРИСТАЛЛА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ
ИНДИКАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 2 I 1957)

В последнее время все более отчетливо выявляется, что электрохимические процессы, в том числе и те, которые определяют знак и величину электродного потенциала, зависят от кристаллографического направления обреза (1, 2). Ранее имелись лишь противоречивые данные о потенциалах монокристаллов цинка, алюминия, меди, железа и др. В настоящее время можно считать прочно установленным, что различные грани этих монокристаллов имеют различные потенциалы как в отсутствие тока, так и при поляризации (3-7). Разность потенциалов для различных граней может достигать нескольких десятков милливольт, существенно увеличиваясь в случае поляризации с увеличением плотности тока.

Таким образом очевидно, что процессы обмена атом \rightleftharpoons ион на различных гранях металлических монокристаллов существенно отличаются как по своей природе, так и по кинетике. Одним из методов количественного изучения токов обмена является метод радиоактивных индикаторов (8, 9). С помощью этого метода получены достаточно надежные данные для случаев обмена на границе амальгама — раствор (10, 11). Более сложные отношения имеют место на твердых металлических поверхностях. Гайсинский с сотрудниками выполнил ряд работ ((12) и др., цит. по (14)), целью которых было изучение связи между скоростями обмена и электродными потенциалами металлов. Авторы пришли к выводу, что сами реакции обмена атом \rightleftharpoons ион протекают очень быстро, что они обратимы и не зависят от металлической поверхности, другими исследованиями (13) было найдено, что состояние поверхности влияет на скорость обмена. Изменения в скоростях обмена приписываются различиям в кристаллической структуре (14). В то же время высказываются соображения, что обмен между металлом и радиоактивными ионами этого металла это не результат простого перемещения, связанного с электродным потенциалом (14), а что в данном случае обмен осложняется адсорбцией и другими процессами, идущими на поверхности металла.

Экспериментальная часть

В качестве объекта нашего исследования мы остановились на монокристаллах цинка. Этот выбор определялся тем обстоятельством, что для цинка можно ожидать наибольшей разницы в свойствах различных кристаллических граней (15). Кроме того, в наших лабораториях изучены и другие электрохимические свойства цинковых монокристаллов (3, 4). Наконец, цинк имеет радиоактивный изотоп Zn^{65} , представляющий удобный момент для радиохимических измерений.

Монокристаллы цинка получались по разработанному нами варианту метода Бриджмена (16, 17). Обнажение грани базиса производилось сломом образцов, охлажденных в жидком кислороде, а грани призмы — выпили-

анием. Далее образцы обрабатывались наждачной бумагой №№ 00, 000 и 000 и подвергались электролитической полировке в электролите фауста⁽¹⁸⁾. Вся поверхность образцов, кроме поверхности исследуемой грани, изолировалась бакелитовым лаком. После электрополировки исследуемой поверхности образцов они определенное время выдерживались в 0,03 М рас-

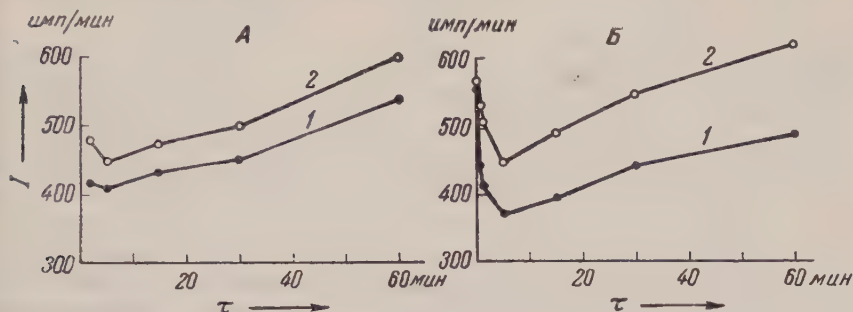


рис. 1. А — зависимость активности граней монокристалла цинка от времени; Б — то же для образцов, соединенных в пары: 1 — базис, 2 — призма

воре сернокислого цинка, меченного радиоактивным изотопом Zn^{65} и про- пыывались дистиллированной водой. В каждой серии опытов одновременно испытывалось по 7—10 образцов каждой кристаллографической ориентации.

Для иллюстрации пригодности выбранной методики измерений мы при- одим результаты одной группы опытов (см. табл. 1. В каждой серии было сследовано по 8 пар образцов площадью в 1 см^2 .)

Графически эти результаты показаны на рис. 1 А, начиная с продолжи- ельности обмена в 1 мин. При продолжительности обмена 5 и 30 сек. полу- ается большой разброс точек, что не позволяет считать результаты этих змерений достаточно на- дежными.

Из табл. 1 и рис. 1 А видно, что активность, при- бретенная гранью приз- ы, примерно на 10% вы- де, чем активность, прио- ретенная базисом. Сам по ебе этот результат может показаться недостаточно бдительным, так как раницы областей ошибок ля базиса и призмы поч- и соприкасаются. Заме- им, однако, что в резуль- ате 52 серий измерений ыла замерена активность 36 образцов и среднее от- ошение $I_{\text{пр}}/I_{\text{баз}}$ получи- лось равным 108%

По нашим представлениям поверхность поликристаллического цинка после снятия деформированного слоя металла) состоит из мозаики площа- ок двух кристаллографических граней — базиса и призмы, короткозамк- утых через тело самого образца. Известно, что гальванопара базис — при- а обладает электродвижущей силой^(3, 4), которая, вероятно оказывает оответствующее влияние на протекание процессов, определяющих актив- ость образцов.

Для проверки этого предположения мы изучили процесс на образцах

Таблица 1

Продолжит. обмена	Базис		Призма	
	$I \pm \Delta I$		$I \pm \Delta I$	
	имп/мин	%	имп/мин	%
5 сек.	821 ± 41	100 ± 5	674 ± 107	79 ± 13
30 »	597 ± 55	100 ± 9	596 ± 71	100 ± 12
1 мин.	421 ± 15	100 ± 4	485 ± 16	118 ± 3
5 »	411 ± 14	100 ± 3	446 ± 20	108 ± 3
15 »	439 ± 19	100 ± 4	483 ± 24	110 ± 3
30 »	464 ± 11	100 ± 2	493 ± 18	106 ± 4
60 »	545 ± 21	100 ± 4	602 ± 30	110 ± 6

Примечание. I — средние активности, при- бретенные образцами в процессе обмена, ΔI — сред- ние квадратичные ошибки измерений активности⁽¹⁹⁾.

базис — призма, соединенных в гальванопары (см. табл. 2. В каждой серии было исследовано по 9 пар образцов площадью в 1 см²). На рис. 1 Б эти данные изображены графически (начиная с 1 мин.). В этом случае эффект

Таблица 2

Продолжит- обмена	Базис		Призма	
	$I \pm \Delta I$		$I \pm \Delta I$	
	имп/мин	%	имп/мин	%
5 сек.	565±64	100±11	575±93	102±16
30 »	444±18	100±4	539±34	121±8
1 мин.	412±9	100±2	511±11	124±3
5 »	369±17	100±5	450±10	122±3
15 »	393±13	100±3	495±13	126±3
30 »	442±13	100±3	554±17	125±4
60 »	489±15	100±3	629±14	129±3

анизотропии выражается ярче, чем в предыдущем случае, и составляет примерно 25%.

Из изложенного следует, что протекание процесса обмена атом \rightleftharpoons ион на границах монокристалла цинка зависит от кристаллографического направления. На менее плотно упакованной грани призмы, имеющей более отрицательный потенциал, обмен протекает более интенсивно.

При соединении образцов базиса и призмы в короткозамкнутые пары, что всегда имеет место на поверхности поликристаллического металла, равновесие обмена на грани призмы смещается в сторону образования ионов, а на грани базиса — в сторону образования атомов. Влияние кристаллографической ориентации на приобретенную образцами активность в этом случае проявляется более резко.

Казанский
авиационный институт

Поступило
2 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Кочергин, Усп. хим., **24**, в. 6, 779 (1955). ² Н. С. Ахметов, Тр. Казанск. хим.-технол. инст., **19—20**, 261 (1954—1955). ³ Н. С. Ахметов, Г. С. Воздвиженский, ЖПХ, **29**, 1196 (1956). ⁴ Н. С. Ахметов, Г. С. Воздвиженский, Тр. Казанск. хим. технол. инст., в. 21, 65 (1956). ⁵ Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевский, ЖФХ, **29**, 280 (1955). ⁶ Н. I. Engell, Naturwiss., **5**, 124 (1955). ⁷ Камия, Кагаку, **1**, 42 (1954) (цит. по РЖХим., № 4, № 11653 (1956)). ⁸ О. Хан, Прикладная радиохимия, Л.—М., 1947, стр. 179. ⁹ О. Майерс, Р. Прествуд, Сборн. Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИЛ, 1954, стр. 11. ¹⁰ В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Тр. совещ. по электрохимии, М., 1953, стр. 165. ¹¹ В. В. Лосев, ДАН, **100**, № 1, 111 (1955). ¹² M. Haisinsky, Nature, **136**, 141 (1935). ¹³ M. Quintin, P. Sue, M. Bizouard, C. R., **226**, 1723 (1948). ¹⁴ М. Т. Симнад, Сборн. Свойства металлических поверхностей, М., 1954, стр. 7. ¹⁵ Г. В. Акимов, Тр. совещ. по электрохим., М., 1953, стр. 105. ¹⁶ Б. Н. Бушманов, ЖФХ, **30**, в. 7, 1668 (1956). ¹⁷ Б. Н. Бушманов, Тр. Казанск. хим.-технол. инст., **21**, 79 (1956). ¹⁸ O. Zmeskal, Metall. Progress, **47**, № 4, 729 (1945). ¹⁹ В. И. Спицын, П. Н. Кодочигов и др., Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, М., 1955, стр. 113.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ГЕРОВИЧ, Р. И. КАГАНОВИЧ, В. А. ВЕРГЕЛЕСОВ и Л. Н. ГОРОХОВ
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ К ИЗУЧЕНИЮ
МЕХАНИЗМА АНОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 XII 1956)

На основании результатов исследования механизма процесса выделения кислорода на платиновом электроде в концентрированных растворах серной и хлорной кислот при больших анодных поляризациях было высказано предположение об участии аниона кислоты в этом процессе ⁽¹⁾. Предполагали, что для проверки такого представления может оказаться эффективным применение кислоты, меченой тяжелым изотопом кислорода O^{18} .

Можно было ожидать, что кислород, выделившийся при электролизе меченой кислоты при малых значениях перенапряжения (до 0,9 в), не будет содержать тяжелого изотопа кислорода, тогда как кислород, выделившийся при более высоких значениях перенапряжения, следующих за быстрым подъемом поляризационной кривой (рис. 1), обусловленным сорбцией аниона кислоты, будет обогащен O^{18} .

В настоящем сообщении излагаются результаты работы, в которой в процессе электролиза была применена меченая O^{18} хлорная кислота. В этом мы руководствовались тем, что, как следует из литературных данных ⁽²⁾, хлорная кислота не обнаруживает изотопного обмена кислорода с водой, а в случае серной кислоты такой обмен имеет место, особенно при высокой температуре ⁽³⁾.

Меченая хлорная кислота получалась следующим образом: готовился перхлорат калия $KClO_4$ анодным окислением хлорида калия в тяжелоокислительной воде (1,34% O^{18}) до хлората калия $KClO_3$, с последующим окислением последнего также в меченой воде; отмытый и перекристаллизованный меченый перхлорат калия перегонялся с крепкой серной кислотой (98%) под вакуумом; в охлаждаемом приемнике конденсировались безводной хлорной кислоты, которая очищалась двухкратной перекристаллизацией и разбавлялась обычной дважды перегнанной водой до нужной концентрации *.

Электролиз хлорной кислоты проводился в электролитической ячейке в виде U-образной трубки с разделенными с помощью стеклянного фильтра анодным и катодным пространствами. В анодное пространство были впаяны мостик для контроля потенциала анода в процессе электролиза и отвод для выделяющегося кислорода. Кислород собирался в колоколе под водой, после чего он переводился в эвакуированную ампулу; предварительно кис-

* По данным масс-спектрометрического анализа содержание тяжелого изотопа кислорода в полученном перхлорате составляло 1,34%, а в 5,8 N хлорной кислоте только 0,75% и в 6 и 10 N хлорной кислоте 0,836%.

Для выяснения причины уменьшения содержания O^{18} в хлорной кислоте по сравнению с меченым перхлоратом была подвергнута электролизу серная кислота, полученная из смеси с хлорной кислотой, оставшейся после получения безводной хлорной кислоты. Выделившийся при этом кислород оказался обогащенным тяжелым изотопом O^{18} на 4%. Таким образом было установлено наличие изотопного обмена кислородом между анионами ClO_4^- и SO_4^{2-} при нагревании сухого перхлората калия с 97—98% серной кислотой.

лород проходил через ловушку с охлаждающей смесью, в которой вымораживалась влага. Во всех случаях перед сбором пробы предварительно течение 2 час. проводился электролиз при заданном потенциале для заполнения выделяющимся кислородом небольшого воздушного пространства анодном колене электролизера. Опыты проводились при температуре $+20^\circ$ а в 10 N хлорной кислоте также при температуре -30° .

Результаты изотопного анализа кислорода, выделившегося при электролизе растворов четырех концентраций при различных значениях перенапряжения, приведены в табл. 1.

Рассмотрение приведенных в табл. 1 данных показывает, что кислород, выделяющийся при перенапряжении в пределах до 0,8 в, не содержит избыточного количества O^{18} . Этим подтверждается высказанное ранее предположение о том, что при низких анодных поляризациях выделение кислорода происходит без участия аниона кислоты за счет распада поверхностных окислов и разряда воды. При более высоких перенапряжениях, соответствующих верхнему участку поляризационной кривой, кислород образуется обогащенным тяжелым изотопом O^{18} . При этом содержание O^{18} растет с увеличением концентрации аниона кислоты и с повышением перенапряжения.

Если долю участия аниона кислоты в процессе анодного образования кислорода выразить отношением избыточного содержания O^{18} в выделившемся при электролизе кислороде к таковому в исходной кислоте, то для малых значений перенапряжения она равна нулю, а для высоких перенапряжений, например 1,55—1,6 в, равна для 5,8 N хлорной кислоты 3,3% для 7,6 N 18,5% и для 10 N 78%. Это наглядно иллюстрируется рис.

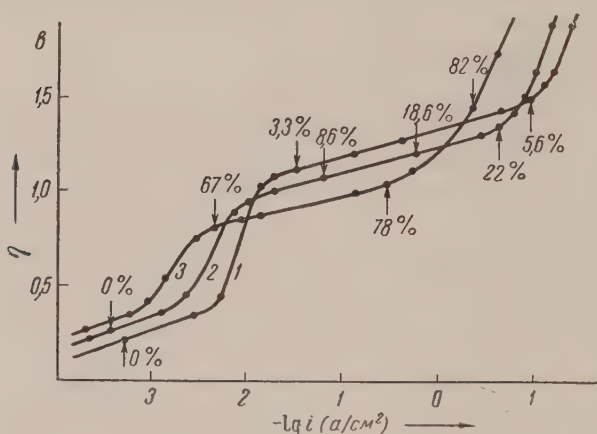


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в хлорной кислоте: 1—5,8 N, 2—7,6 N, 3—10 N

где приведены значения доли участия аниона кислоты в процентах в зависимости от величины перенапряжения, при которой проводился электролиз.

Таким образом, из полученных данных следует, что при высоких значениях перенапряжения, соответствующих верхнему участку поляризационной кривой, происходит изменение механизма выделения кислорода, обусловленное участием адсорбированных на электроде анионов кислоты.

Бек и Моултон (4), анализируя полученные ими аналогичные поляризационные кривые в хлорной кислоте (от 0,5 до 9 M), считают, что переход на верхнюю, как они называют, тафелевскую, прямую обусловлен разрядом ClO_4 -ионов с образованием радикала ClO_4 . При этом на верхнем участке они различают две области перенапряжения с различным механизмом выделения кислорода: первую область, следующую непосредственно за перегибом кривой, в которой еще не наблюдается распада радикала ClO_4 а кислород выделяется за счет взаимодействия радикала с водой по схеме $2 ClO_4 + H_2O \rightarrow 2 HClO + 2 HClO_3 + \frac{3}{2} O_2$ и вторую область, начинающуюся при токах примерно в 10 раз больших, чем соответствующие началу изгиба кривой, где обнаруживается двуокись хлора, образующаяся при распаде радикала ClO_4 , подобно тому как это указано в работах (5, 6).

В свете полученных нами результатов подобное представление о механизме выделения кислорода кажется не вполне правильным. Действительный анализ анолита после электролиза 10 N хлорной кислоты, проведенного при плотности тока, соответствующей началу верхнего участка поляризационной кривой, не обнаружил присутствия ни двуокиси хлора, ни ClO_3^- , тогда как доля участия ClO_4^- -иона в процессе выделения кислорода масс-спектрометрическим данным достигала 67%. Лишь при более высоких плотностях тока ($3 \cdot 10^{-1}$ а/см²) мы также обнаруживали появление в анолите двуокиси хлора и одновременно наблюдали увеличение доли участия аниона кислоты в выделении кислорода до 78%.

Количественное определение двуокиси хлора в анолите проводилось йодометрически по хлорат-иону — йодометрическим методом (фотоэлектроколориметр типа ФЭК-52) с помощью реакции с феррианилиновой кислотой в сильно сернокислой среде, что позволяет выделять содержание ClO_4^- -иона менее чем 0,5 мг/мл (?). В случае электролиза более разбавленных растворов хлорной кислоты наблюдались аналогичная картина, с той лишь разницей, что при плотностях тока, соответствующих началу верхнего участка кривой, не обнаружены следы ClO_3^- -иона, составляющие до 0,2% от доли участия аниона кислоты, появление двуокиси

хлора в анолите обнаруживалось при более высоких плотностях тока, при электролизе 10 N кислоты.

Эти данные дают основание полагать, что до поляризации, при которой обнаруживается двуокись хлора, несмотря на наблюдаемое обогащение порода изотопом O^{18} , выделение его происходит не в результате разложения ClO_4^- -иона. Резкое возрастание потенциала электрода приводит, очевидно, к сильной деформации адсорбированных анионов. Благодаря этому создаются условия для реакции обмена кислородом между адсорбированным анодным и поверхностным окислом платины, для обогащения выделяющегося кислорода изотопом O^{18} . Только при больших плотностях тока (10^{-1} а/см² и выше), при которых наблюдается вновь увеличение на поляризационных кривых, начинается частичный разряд аниона кислоты, сопровождающийся образованием в анолите ClO_3^- -ионов и выделением ClO_2 .

Следует отметить, что кислород воды, отогнанный от кислоты после электролиза, имел обычный изотопный состав, что указывает на отсутствие изотопного обмена между продуктами или полупродуктами электролиза, находящимися на поверхности электрода, и водой и подтверждает необратимость электрохимической стадии образования поверхностного окисла.

Таблица 1

Электролит	Пере-напряже-ние в в	Анодн. плотность тока в а/см ²	Содерж. O^{18} в %	Обогащение O^{18} в %	Доля участия аниона кислоты в %
Обыкновенная вода	—	—	0,198	0	—
Хлорная кислота, 20°					
1 N*	2,57	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,213	0,015	2,7
1 N	2,95	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,216	0,018	3,3
5,8 N	0,71	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,198	0	0
5,8 N	1,62	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,216	0,018	3,3
5,8 N	1,98	9,6	0,229	0,031	5,6
7,6 N	0,74	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,198	0	0
7,6 N	1,54	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,253	0,055	8,6
7,6 N	1,70	$5,2 \cdot 10^{-1}$	0,317	0,119	18,6
7,6 N	1,80	4,0	0,339	0,141	22,0
10 N	1,30	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,627	0,431	67,0
10 N	1,55	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,697	0,499	78,0
10 N	1,96	2,4	0,722	0,524	82,1
10 N	4,25	5,3	0,723	0,525	82,3
Хлорная кислота, —30°					
10 N	2,75	2,1	0,738	0,541	84,5
10 N	4,25	4,25	0,743	0,546	85,3

* Содержание тяжелого изотопа кислорода в исходных растворах хлорной кислоты до электролиза см. в сноску на стр. 136.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. И. Каганович, М. А. Герович, Э. Х. Еникеев, ДАН, **108**, 107 (1955).
² А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая, ДАН, **101**, 869 (1955). ³ J. L. Hyde, Am. Chem. Soc., **63**, 873 (1941). ⁴ T. R. Beck, R. W. Molton, J. Electrochem. Soc., **103**, 4, 247 (1956). ⁵ G. Grube, K. H. Mayer, Zs. Elektrochem., **43**, 11, 860 (1939). ⁶ K. Sugino, S. Aoyagi, J. Electrochem. Soc., **103**, 3, 166 (1956). ⁷ Н. А. Билибин, Тр. Одесск. гос. унив., Сборн. хим. фак., **3**, 127 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ф. КАНАВЕЦ и Л. Г. БАТАЛОВА

**УПРУГО-ЭЛАСТИЧЕСКИЕ И ВЯЗКО-ПЛАСТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПЛАСТМАСС**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 XI 1956)

Изменения механических свойств термореактивных пластиков под влиянием температуры и длительно действующих нагрузок недостаточно изучены. Наиболее тесная связь между структурой материала и механическими его свойствами на основании современных представлений о высокополимерах и работ П. А. Ребиндера устанавливается по измерению кинетики развития деформации чистого сдвига после приложения постоянного напряжения и кинетики спада деформации после разгрузки (¹).

Исследования проводились на важнейших типах пластмасс, изготавливаемых на основе фенольно-формальдегидных и анилино-формальдегидных типов резольного и новолачного типов. Образцы для опытов изготавливались методом горячего формования по режимам, которые обеспечивают степень отверждения смолы, требуемую для технических изделий. Измерения упруго-эластических и вязко-текучих свойств отвержденных пластмасс проводились на сконструированном для этого приборе, позволяющем измерять развивающуюся под действием постоянной силы в областях упруго-эластической и пластического течения деформацию сдвига в градусах угла поворота с точностью до 0,2°.

Измерения проводились на образцах цилиндрической формы диаметром 10 мм и длиной 100 мм в рабочей части, при напряжениях в пределах от 425 кг/см², температурах от 20 до 180° и времени от 1 до 500 часов. Постоянная во времени величина крутящего момента задавалась грузом, подвешенным на шкив радиусом 100 мм. Релаксация напряжения в материалах и предельное напряжение сдвига P_k измерялись маятниковым динамометром по уменьшению угла отклонения маятника во времени. Расчет модуля упругости, коэффициента вязкости и времени релаксации производился по методу, изложенному в работах П. А. Ребиндера (¹).

В результате проведенных измерений установлено:

1. Термореактивные пластики при нормальной температуре под влиянием постоянной, длительно действующей нагрузки при напряжениях ниже предела текучести P_k , кроме упругой и эластической, испытывают еще необратимые деформации. Необратимая деформация наблюдается и после разгрузки образца при температуре 90° в течение 15 час.

2. На разных типах материалов при нормальной температуре нагружение вызывает упругую деформацию в 2—3 раза большую, чем эластическая (ср. 1). При разгрузке образца упругое восстановление тоже в 2—3 раза больше эластического. Упругая и эластическая деформация при нагружении больше, чем при разгрузке, модуль эластичности в 2—3 раза больше модуля упругости.

При разгрузке и при последующих нагружениях модуль упругости и модуль эластичности больше, чем при первоначальном нагружении (табл. 1 и 2).

Величина упругой деформации возрастет с увеличением напряжения пропорционально приложенному напряжению до 300—350 кг/см², а эластическая, кроме того, увеличивается и с увеличением времени действия силы.

Модули G_1 и G_2 при нагружении до 325 кг/см² и нормальной температуре остаются практически инвариантными. В зависимости от марки материала величина модуля упругости при сдвиге лежит в пределах от 16 22 000 кг/см², а модуль эластичности в пределах от 50 000 до 79 000 кг/см². Некоторое уменьшение модулей при увеличении напряжения до 325 кг/см² до 425 кг/см², а затем увеличение при повторных нагружениях (см. табл. 1 и 2) объясняется не возникновением новых химических связей при нагружении, а разрушением редкой «сшивки» между отдельными агрегатами молекул и вступлением в работу при повторных нагружениях более часто переплетенных полимерных цепей.

Таблица 1

Изменение упруго-эластических и вязко-пластических свойств пресс-материала К-18-2 в зависимости от температуры

	Температура, °C							
	20	60	80	100	120	140	160	180
G , кг/см ²	22140	14300	10000	7000	4900	3850	1920	1635
$\eta_1 \cdot 10^{-18}$, пуаз	6400	450	160	60	25	10	5,88	8,62
$\tau_1 \cdot 10^{-10}$, сек.	289	31,4	16	8,58	5,1	2,59	3,03	5,28
G_2 , кг/см ²	59700	25000	17200	10550	5000	2000	792	400
$\eta_2 \cdot 10^{-11}$, пуаз	2400	180	75	25	6,86	1,3	2,79	4,71
$\tau_2 \cdot 10^{-7}$, сек	402	72	43,7	23,7	13,7	6,5	35	118

Таблица 2

Изменение модуля упругости и модуля эластичности пресс-материала К-18-2 в зависимости от температуры (при разгрузке)

	Температура, °C							
	20	60	80	100	120	140	160	180
G_1 , кг/см ²	87000	85000	23000	15000	9230	9250	6100	7310
G_2 , кг/см ²	180000	62000	43000	29200	22000	16000	11480	9800

3. Продолжительность действия силы уменьшает величину деформации упругого восстановления следующим образом: через 30 сек. (на материал марки К-18-2) упругая деформация при нагружении больше, чем при разгрузке, на 10%; после 20 час. — на 25%, а после 500 час. — на 50%. Это также указывает на частичный разрыв связей (редко «защитных» отдельных цепей). Эластическая же деформация при нагружении с увеличением времени действия нагрузки примерно на 45—60% превосходит деформацию при разгрузке. Окончание развития эластической деформации и выход на прямую (тангенс угла наклона которой служит для определения вязкости) при нормальных температурах и напряжениях выше предела текучести наблюдаются в зависимости от марки материала, за время от 100 до 300 час. и больше.

Для получения инвариантных значений вязкости и периодов релаксации продолжительность опыта должна быть больше указанного времени развития эластической деформации и выхода на прямую. При увеличении напряжения выше предела текучести до разрушения материала за меньшее время опыта наблюдается некоторое (в пределах двукратного) увеличение вязкости и периодов релаксации. Поэтому машинные испытания, проводимые с малыми, практически осуществимыми скоростями нагружения, не дают инвариантных показателей вязкости и периодов релаксации. Л.

оды релаксации τ_1 и τ_2 у термореактивных пластиков измеряются десятилетиями лет (см. табл. 1 и рис. 3).

4. Упругая и эластическая деформация увеличиваются при увеличении температуры опыта (рис. 1), причем ниже температуры теплостойкости (T_c) эластическая деформация меньше упругой, а в температурах выше T_c она резко возрастает по сравнению с упругой. Это объясняется отсутствием упорядоченного «сшивания» полимерных молекул по всему объему материала.

5. Наложенное напряжение падает с течением времени не до нуля, а до некоторого предела P_k порядка 200—250 кг/см², который определяет предельное напряжение сдвига и является мерой разветвленности полимерных цепей и структурной сетки в фенопластах. В повторных опытах величина P_k увеличивается от 250 до 300 кг/см² (рис. 1). Предельное напряжение сдвига уменьшается при повышении температуры по тому же закону:

$P_k = Ae^{-\frac{U}{kT}}$ (A — постоянная, U — энергия связи), по которому уменьшается коэффициент вязкости с повышением температуры.

6. Предельное напряжение сдвига P_k , модуль упругости и модуль эластичности в полулогарифмических координатах в зависимости от обратной величины абсолютной температуры выражаются двумя пересекающимися прямыми (рис. 2). Точка излома падает на область температуры теплостойкости (около 137°). Энергия связи, определяемая по тангенсу угла наклона прямых на участке до температур 130°, лежит в пределах от 3300 до 3830 кал/моль узлов. Это указывает на преобладание водородного типа межмолекулярных связей. Выше 130° угол наклона прямых к оси абсцисс больше (рис. 2). Энергия активации, определяемая по углу наклона прямых, изменяется от 8900 до 17650 кал/моль узлов. Такая величина энергии активации наблюдается в процессах отверждения феноло-формальдегидных смол в пресс-порошках (2).

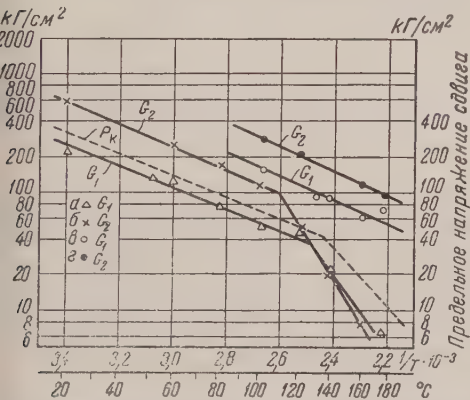


Рис. 2. Изменение модуля упругости при сдвиге и модуля эластичности G_2 материала марки 8-2 и предельного напряжения при сдвиге в зависимости от обратной величины абсолютной температуры: a, b — G_1 и G_2 при нагружении, v, z — G_1, G_2 при разгрузке

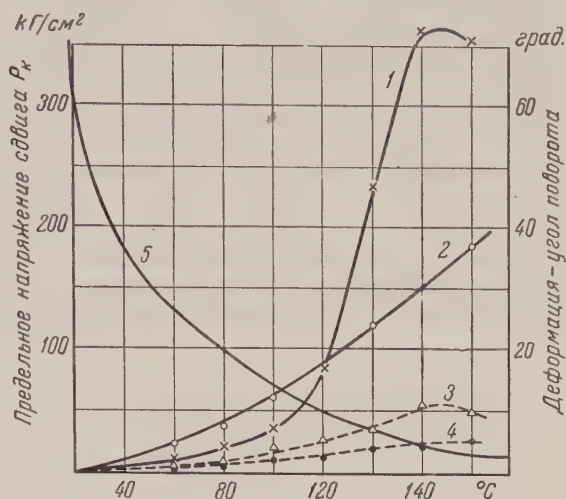


Рис. 1. Увеличение упругой (1) и эластической (2) деформации при нагружении в зависимости от температуры, а также после снятия нагрузки — упругого (3) и эластического восстановления (4); 5 — уменьшение предельного напряжения сдвига с увеличением температуры.

В повторных опытах P_k выше 250 кг/см²

льдегидных смол в пресс-порошках (2).

Следовательно, под действием сдвиговых деформаций в технических материалах, изготовляемых на основе феноло-крезоло- и анилино-форм-

альдегидных смол дальнейший химический процесс отверждения протекает только при температурах выше 130° . Этими опытами подтверждается и тот факт, что время выдержки, устанавливаемое по внешнему виду на изделиях из фенопластов, не обеспечивает протекание реакции до конца. Далее после того как реакция прошла до конца, сдвиговые деформации (в повторных опытах) преодолевают сопротивление только водородных связей. На это указывает параллельный ход двух верхних прямых (рис. 2), для которых энергия связи лежит в пределах 3300—3800 кал/моль узлов.

7. Тот факт, что при нормальной температуре упругая деформация больше эластической, а модуль упругости меньше модуля эластичности указывает на рыхлую структуру пластмасс, которая редко «защита» водородными связями. Под влиянием нагрузки редкая сетка разрушается, поэтому при повторных нагрузках и при увеличении деформации преодолевается более частое переплетение разветвленных полимерных цепей, чем и объясняется отсутствие полной обратимости при повторных нагрузках, а не только за счет большой вязкости эластического течения.

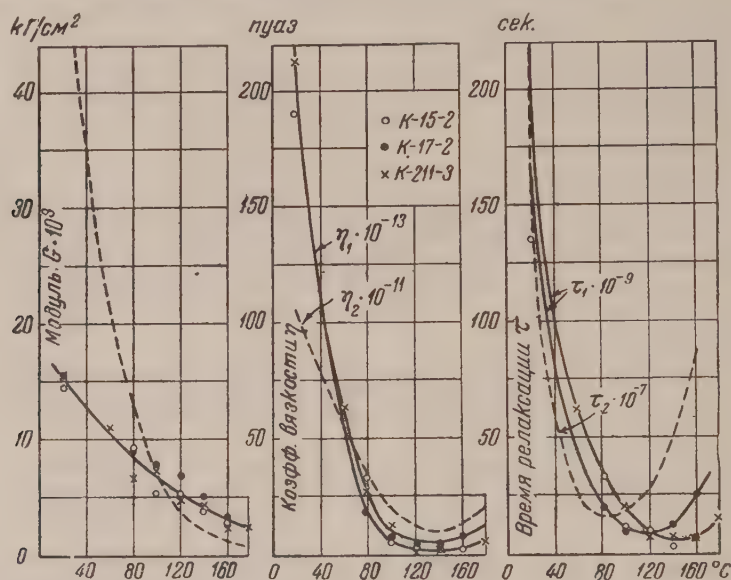


Рис. 3. Изменение модуля упругости G_1 , модуля эластичности G_2 , коэффициента вязкости η_1 и времени релаксации τ_1 вязкого течения и коэффициента вязкости η_2 и времени релаксации τ_2 в области эластического течения в зависимости от температуры

Некоторые авторы оценивают такой эффект упрочнением материала при повторных нагрузках ⁽³⁾. «Сшивание» полимерных цепей в агрегатах в феноло-формальдегидных пресс-материалах не распространяется на всю толщу материала, благодаря чему возможно и действительно наблюдается развитие эластической деформации на большую величину по сравнению с упругой при температурах выше T_c и напряжениях выше предела упругости (рис. 1).

8. Уменьшение модуля упругости G_1 , модуля эластичности G_2 , вязкости пластического η_1 и вязкости эластического течения η_2 (периодов релаксации τ_1 и τ_2) с повышением температуры наблюдается только до температуры теплотойкости. При температурах выше T_c наблюдается увеличение η_1 и (τ_1) , а η_2 (и τ_2) увеличиваются еще значительно, чем η_1 и τ_1 (рис. 3). Это объясняется химической реакцией, протекающей в термореактивных пресс-материалах под влиянием температуры выше 130° и сдвиговых деформаций. Сдвиговые деформации частично разрушают рыхлую структуру смол и тем самым устраняют стерические препятствия для вступления в реакцию

терореагировавших продуктов. В результате такой реакции преобладает «сшивание» полимерных звеньев в цепях и в меньшей степени имеет место «сшивание» отдельных агрегатов между собой, чем и объясняется преимущественное увеличение периода релаксации эластического течения τ_2 по сравнению с периодом пластического течения τ_1 при температурах выше 130° (с. 3).

По этим причинам изделия из термореактивных пластиков получают более прочными в том случае, когда достигается большее разрушение рыхлой структуры смол в потоке при формировании изделий, чем в случае, когда изделия формуются почти в отсутствие течения материала.

Научно-исследовательский и проектный
институт пластических масс

Поступило
16 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

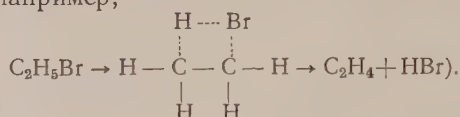
1. П. А. Ребиндер, Тр. Инст. физ. хим., в. 1, Изд. АН СССР (1950). ² И. Ф. Кавец, ДАН, 95, № 6 (1954). ³ Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Гобенкова, ДАН, 93, № 2 (1953).

А. Е. ШИЛОВ и Р. Д. САБИРОВА

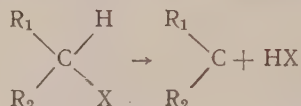
МЕХАНИЗМ И ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПЕРВИЧНОГО АКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ХЛОРОФОРМА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 I 1957)

В работах последнего времени, посвященных термическому распаду органических галоидопроизводных, обычно предполагается один из двух механизмов элементарного акта распада молекул этих соединений: радикальный механизм с разрывом связи $C-Hal$ ($R-X \rightarrow R \cdot + X \cdot$) или молекулярный механизм непосредственного отщепления $H-Hal$ через 4-членный переходный комплекс (например,



В принципе можно представить себе и третий механизм распада молекулы отрыв $H-Hal$ от одного атома углерода с первичным образованием производного 2-валентного C:



Этот механизм мы будем называть бирадикальным*. Бирадикальный механизм распада предполагался в разное время для некоторых соединений, но не был достаточно обоснован ни для одного случая.

Изучая термический распад хлорпроизводных метана, мы пришли к выводу, что такой механизм, механизм непосредственного отщепления галоидоводорода, имеет место в случае хлороформа и хлористого метилена.

В настоящей работе приводятся данные по распаду хлороформа, а также дейтерохлороформа $CDCl_3$.

Реакция изучалась на струевой вакуумной установке, сходной с применявшейся для изучения распада C_3H_5Cl (1). Хлороформ при малых давлениях прогонялся через нагретый реакционный сосуд в избытке паров толуола или без газа-носителя. Продукты реакции вместе с неразложившимся хлороформом попадали в систему ловушек, где подвергались анализу. Как известно (2), продуктами термического распада хлороформа являются HCN и C_2Cl_4 , а также небольшие количества C_2Cl_6 , C_2HCl_5 и др. В нашей работе количественно определялись HCl и C_2Cl_6 . Хлористый водород определялся титрованием щелочью и микротитрованием по Фольгарду. В опытах с $CDCl_3$ для определения DCl в хлористом водороде последний переводился по реакции с CN_2MgI в метан, который анализировался на масс-спектрометре на содержание CN_3D **.

* Это название в значительной степени является условным, так как образующаяся частица может и не быть бирадикалом в строгом смысле этого слова (например, CO).

** Масс-спектроскопический анализ самой смеси HCl и DCl оказался чрезвычайно затруднительным.

1 и DCl показали, что изотопный состав метана с точностью до 1% совпадает с составом взятого хлористого водорода. Таким способом можно анализировать менее $1 \cdot 10^{-4}$ моля DCl. C_2Cl_6 вымораживался в U-образной трубке, охлаждаемой до $-40^\circ - 50^\circ$, и определялся взвешиванием. Дейтерохлороформ синтезировался из хлораля обработкой его раствором K_2CO_3 в тяжелой воде (т. кип. 61° , $n_D^{20} = 1,4452$).

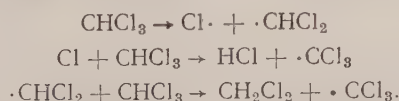
В опытах по изучению изотопного эффекта по такой же схеме синтезировался обычный хлороформ. Толуол получался гидролизом чистой парауолсульфокислоты перегонкой на колонке (т. кип. $110,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,4968$). Распад хлороформа изучался в интервале $485-660^\circ$. В табл. 1 приведены результаты опытов при 584° . Можно видеть, что распад хлороформа следует мономолекулярному закону.

В опытах без газа-носителя константа скорости 1-го порядка (константа рассчитывалась по HCl) сохраняется при давлениях 16—36 мм, но падает при более низких давлениях. В струе толуола падения константы скорости при низких давлениях $CHCl_3$ не наблюдается, причем скорости реакции в толуоле и без газа-носителя равны. Это, с одной стороны, показывает, что падение константы при низких давлениях связано с энергетическими, а не с химическими факторами, а с другой — демонстрирует отсутствие ингибирующего действия толуола в реакции распада. Важно отметить, что в опытах в струе толуола в продуктах реакции почти полностью отсутствует дибензил (менее 2—3% от 1). Количество гексахлорэтана в продуктах реакции без газа-носителя составляло приблизительно 1% от HCl.

Набивка реакционного сосуда ватой или кварцевым волокном не сопровождалась заметным изменением скорости реакции. Температурная зависимость константы скорости в координатах $k, \frac{1}{T}$ (рис. 1, прямая 1) выражается формулой:

$$k = 2,63 \cdot 10^{11} e^{-\frac{47000}{RT}} \text{сек.}^{-1}$$

Но эти данные находятся в резком противоречии с радикальным механизмом распада $CHCl_3$, предложенным в недавней работе Самелюка и Фришмана (2):



На самом деле, константа скорости распада слишком велика (энергия активации слишком мала) для гомогенного радикального распада по связи C—Cl, который должен идти с энергией активации, равной $D(C-Cl)$ в $CHCl_3$ (70 ккал). Радикальный механизм при проведении реакции в толуоле должен был бы привести к образованию дибензила в количествах, сравнимых с количеством HCl (ср. распад бромпроизводных метана (3,4)), так как из образовавшихся частиц ($Cl \cdot$ и $\cdot CHCl_2$) атом хлора во всяком случае должен был бы прореагировать с толуолом с образованием радикала бензильного. Мы не можем также принять какую-нибудь цепную схему распада

Таблица 1

№ п. п.	P_{CHCl_3} , мм	$P_{C_6H_5CH_3}$, мм	τ_k , сек.	k , сек $^{-1}$
1	35,9	—	0,324	0,294
2	29,3	—	0,354	0,279
3	29,0	—	0,354	0,266
4	23,1	—	—	0,300
5	19,0	—	0,456	0,249
6	17,3	—	0,426	0,281
7	10,6	—	0,78	0,182
8	9,6	—	1,01	0,203
9	7,66	10,1	0,288	0,266
10	6,40	—	1,24	0,143
11	2,03	11	0,294	0,250
12	1,84	13,8	0,416	0,272
13	1,18	15,2	0,366	0,282

CHCl_3 , так как отсутствие ингибирования реакции толуолом свидетельствует об отсутствии цепей.

Таблица 2
Распад CHCl_3 и CDCl_3 в толуоле ($t = 57^\circ$)

№№ пп.	P_{CHCl_3} , мм	P_{CDCl_3} , мм	$P_{\text{общ}}$, мм	τ_k , сек	k_{CHCl_3}	k_{CDCl_3}
1	0,758	—	19,4	0,681	0,222	—
2	0,856	—	19,1	0,656	0,233	—
3	—	1,295	17,4	0,700	—	0,135
4	—	2,51	17,0	0,706	—	0,145
5	—	2,69	19,6	0,672	—	0,143
6	—	2,85	19,1	0,709	—	0,138
7	3,89	—	23,5	0,687	0,258	—
8	4,16	—	22,3	0,720	0,209	—
9	4,17	—	22,7	0,687	0,234	—
Среднее . . .					$0,231 \pm 0,008$	$0,140 \pm 0,003$

Интересно сравнить данные по распаду хлороформа и дейтерохлороформа. Из табл. 2 явствует, что распад идет с заметным изотопным эффектом. Отношение скоростей распада легкого и тяжелого хлороформа при 574° равно 1,65. На рис. 1 (прямая 2) приведена температурная зависимость скорости распада CDCl_3 . Наклон прямой, как и для CHCl_3 , дает для энергии активации величину 47 ± 2 ккал. Точность эксперимента, однако, не достаточно, чтобы определить вклад изотопного эффекта отдельно в величину энергии активации и предэкспоненциального множителя.

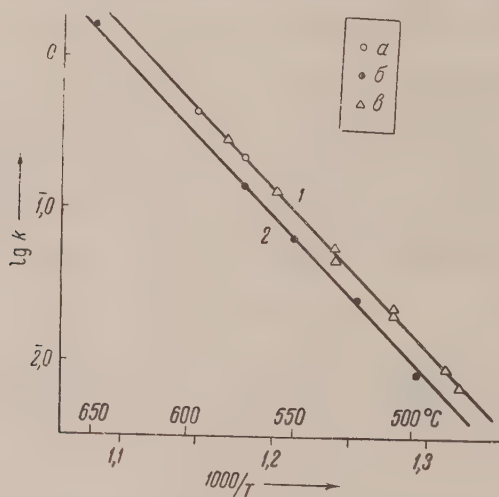
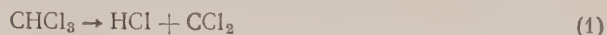


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции k от температуры: a — CHCl_3 в струе толуола, $б$ — CDCl_3 в струе толуола, $в$ — CHCl_3 без газаносителя

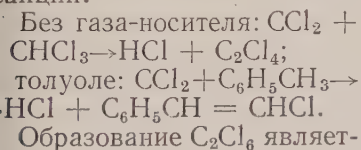
В табл. 3 приведены данные некоторых опытов по определению изотопного состава хлористого водорода в продуктах реакции CDCl_3 . Как видно из таблицы, в хлористом водороде, образующемся при распаде CDCl_3 в толуоле, содержится около 35% DCl . Замечательно, что это относительное содержание DCl не зависит ни от отношения CDCl_3 и толуола, ни от температуры, ни от времени контакта. Изотопный эффект при распаде хлороформа указывает, что в определяющей скорости стадии участвуют

ом Н. Образование значительных количеств DCl при распаде CCl₃ в толуоле и 1-й порядок реакции свидетельствуют о том, что этой определяющей скоростью стадией является бирадикальный распад:



В действительности, в случае первичного образования атомарного хлора он должен был бы реагировать с толуолом (который всегда присутствует в изотопе) с образованием только легкого HCl. Для доказательства этого были проведены опыты, в которых к струе CCl₃ в толуоле (в условиях малого вложения CCl₃) добавлялся молекулярный хлор. Образующийся хлористый водород оказался легким. Кроме того, если бы изотопный состав разлагающегося хлористого водорода был следствием конкуренции реакции атома Cl с легким толуолом и тяжелым хлороформом, то количество DCl в продуктах зависело бы от отношения хлороформа и толуола в струе. В действительности этого не наблюдается. Значительные количества легкого HCl в хлористом водороде в продуктах реакции CCl₃ в толуоле указывают, однако, на то, что часть хлористого водорода (приблизительно половина — как показывают опыты без толуола) образуется не по реакции (1), а по какой-то реакции с толуолом. Это не может быть просто обменной реакцией Cl с толуолом. Специальные опыты, проведенные при температурах до 0° и временах контакта до 0,4 сек., показали что DCl не обменивается заметно с толуолом при этих условиях. Кроме того, если бы имел место обмен первично образованного DCl с толуолом, то изотопный состав хлористого водорода зависел бы от времени контакта.

Учитывая равенство скоростей реакции в толуоле и без газа-носителя, мы предполагаем, что в обоих случаях имеет место вторичная реакция с образованием HCl. Возможно предположить следующие реакции.



Образованных, возможно, по реакции $2\text{CCl}_2 \rightarrow \text{CCl} + \text{CCl}_3$. Разумеется, какой механизм вторичных реакций является чисто предположительным. Однако, независимо от этого, первичный распад хлороформа по бирадикальному механизму представляется нам доказанным.

Считаем своим долгом выразить благодарность В. Л. Тальрозе, В. И. Горкову и В. Е. Скурату за проведение масс-спектрометрических анализов.

Институт химической физики
 Академии наук СССР

Поступило
 30 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Шилов, ДАН, 48, 601 (1954). ² G. P. Sameluk, R. B. Bernstein, Am. Chem. Soc., 76, 3793 (1954). ³ A. H. Sehon, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., 209, 110 (1951). ⁴ M. Szwarc, A. H. Sehon, J. Chem. Phys., 19, 66 (1951).

Член-корреспондент АН СССР О. А. АЛЕКИН и Л. В. БРАЖНИКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СРЕДНЕМ СОСТАВЕ РЕЧНОЙ ВОДЫ ДЛЯ ТЕРРИТОРИИ СССР

Средний годовой химический состав воды речного бассейна является важной характеристикой, суммирующей индивидуальные особенности состава и режима составляющих его мелких водосборов. Эта величина, выведенная на основе многолетних данных по химии и стоку реки, характеризует химический состав воды, складывающийся в результате воздействия совокупности физико-географических условий, определяющих его формирование на данной территории и в данной естественно-исторической обстановке.

Следовательно, средний химический состав речной воды для больших бассейнов на определенном отрезке времени является более или менее постоянной величиной, имеющей важное геохимическое значение.

Величины среднего многолетнего состава речных вод для морских бассейнов территории СССР были вычислены в 1951 г.⁽¹⁾; накопленные новые материалы за последние годы позволили произвести их дальнейшее уточнение. Для этого были использованы новые данные по ионному стоку⁽²⁾, причем среднее многолетнее содержание того или иного вида ионов для бассейна находилось как частное от деления величины среднего многолетнего стока иона на средний многолетний водный сток с бассейна.

Средние величины минерализации речных вод морских бассейнов (табл. 1) так же как и отдельных рек, отражают общие закономерности гидрохимической зональности, наблюдаемой для речных вод на территории СССР. Наименьшая средняя минерализация речной воды наблюдается для бассейна Северного Ледовитого океана (105,2 мг/л) и, особенно, Тихого океана (52,4 мг/л), водосборные площади которых сильно увлажнены, а почвогрунты промыты многовековым воздействием влаги. Большая минерализация речной воды бассейна Северного Ледовитого океана по сравнению с Тихим объясняется повышенной минерализацией рр. Онеги, Северной Двины, Лены, формирующихся в особых геологических условиях.

Несколько выше средняя минерализация в бассейне Атлантического океана, причем бассейн Черного и Азовского морей обладает значительно более высокой минерализацией воды (267,0 мг/л), чем бассейн Балтийского моря (120,2 мг/л). Наибольшими же величинами минерализации воды обладают бессточные бассейны Аральского и Каспийского морей (344,4 мг/л). Большинство рек Аральского морского бассейна имеет повышенную минерализацию, особенно р. Аму-Дарья, и только влияние р. Волги сглаживает общую среднюю величину минерализации этого бессточного бассейна.

Средняя годовая минерализация речной воды является взвешенно по стоку, поэтому, отражая малую минерализацию паводочных вод, составляющих основную часть годового стока воды, она ближе по величине минерализации именно к водам паводочного периода. Неудивительно поэтому, что средняя минерализация речной воды для всей территории СССР равна только 123,0 мг/л, в то время как во внепаводочный период такие малые величины минерализаций наблюдаются только в реках Севера. Этому спо

ствуется и низкая минерализация воды бассейнов Северного Ледовитого Тихого океанов, составляющих по площади большую часть морских бассейнов СССР. Средняя годовая минерализация речной воды для всей территории СССР оказалась на 12,1 мг/л больше, чем было найдено раньше (1). Для бассейнов, имеющих сток только в океан, она равна 73,1 мг/л, а для сточных 270,9 мг/л.

Таблица 1
Средний ионный состав речной воды на территории СССР

Бассейн моря	Сумма ионов, мг/л	Отдельные виды ионов											
		мг/л						% экв					
		Ca	Mg ⁺⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl [']	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl [']
Северный Ледовитый океан													
Арктического и Белого Северного, Восточно-Сибир- ского, Чукотского	101,5	17,2	3,8	4,4	56,3	14,8	5,0	31,9	11,6	6,5	33,7	11,2	5,1
	87,8	14,1	3,0	5,9	50,2	9,2	5,4	29,6	10,4	10,0	35,3	8,2	6,5
	129,9	16,7	4,8	13,8	59,4	17,5	17,7	23,4	11,1	15,5	26,5	9,9	13,6
Всего	105,2	15,5	3,7	8,6	54,5	13,0	9,9	27,2	10,7	12,1	30,9	9,4	9,7
Атлантический океан													
Балтийского Черного и Азовского	120,2	19,4	5,0	3,0	81,8	7,0	4,0	32,3	13,7	4,0	41,9	4,6	3,5
	207,0	43,4	8,6	18,5	138,5	41,5	16,5	30,0	9,8	10,2	31,5	12,0	6,5
Всего	193,4	31,4	6,8	10,8	110,0	24,2	10,2	30,6	10,9	8,5	34,7	9,7	5,6
Тихий океан													
Тихого, Охотского, Япон- ского	52,4	7,8	2,0	3,4	30,9	5,8	2,5	28,2	11,9	9,9	36,2	8,7	5,1
Бессточные бассейны													
Каспийского Аральского	294,8	50,2	9,9	19,5	134,2	62,1	18,9	30,6	9,9	9,5	27,3	16,1	6,6
	615,6	94,1	17,9	63,2	202,0	164,8	73,6	27,0	8,5	14,5	18,7	19,5	11,8
Всего	344,4	57,0	11,1	26,3	144,6	78,0	27,4	29,6	9,5	10,9	25,0	17,2	7,8
Вся территория	123,0	18,9	4,3	9,3	62,2	18,4	9,9	28,2	10,6	11,2	30,3	11,4	8,3

Средний химический состав речных вод для всех морских бассейнов территории СССР обладает общими сходными чертами. Во всех водах доминируют HCO₃['] и Ca⁺⁺, что характерно для паводочных вод, к которым близок ионный состав. Эта черта свойственна также большинству поверхностных вод, как естественное следствие многовекового промывания осадками породами, залегающих выше базиса эрозии. Для бессточных районов наблюдается несколько большее содержание SO₄^{''} (до 20% экв) за счет уменьшения содержания HCO₃['].

Поскольку речной сток является главной составляющей расходной части водного баланса бассейна, интересно сопоставить вычисленные величины годовой минерализации с элементами приходной части этого баланса. Из наиболее поддающейся количественному учету является в настоящее время минерализация атмосферных осадков. Воспользуемся средними величинами минерализации атмосферных осадков для южной части Европейской части СССР как наиболее охарактеризованной в работах Е. С. Буркхардта, П. В. Денисова (3,4) и А. Х. Гиренко (5), а также менее подробными данными Е. С. Бурксера для ее северо-западной части и всей территории СССР. Результаты этих авторов показывают, что при массовых круглогодичных наблюдениях для одной и той же территории получаются сравнимые результаты (табл. 2, №№ 1—3).

Для учета увеличения концентрации атмосферных осадков под влиянием испарения величины минерализации атмосферных осадков умножены на среднюю величину отношения слоя осадков к слою стока для соответствующих бассейнов, по данным П. С. Кузина (6).

Из сравнения полученных цифр, казалось бы, можно сделать вывод, что большая часть ионного состава речной воды по происхождению связана с атмосферными осадками. Более того, содержание ионов SO_4'' , Cl' и Na^+

Таблица 2

Сопоставление среднего состава атмосферных осадков со средним составом речных вод различных районов (мг/л)

	Ca^{++}	Mg^{++}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3'	SO_4''	Cl'	Сумма ионов
--	------------------	------------------	----------------------------	-----------------	-----------------	--------------	-------------

Украина

1. Состав атмосферных осадков для 11 пунктов (81 проба) (3)	5,77	1,74	7,56	20,39	15,59	4,47	55,51
2. Состав атмосферных осадков вблизи г. Харькова (55 проб) (4)	5,32	1,85	2,06	9,98	11,81	4,20	35,22
3. Состав атмосферных осадков Ростовской области (364 пробы) (5)	5,8	1,6	3,7	14,2	11,4	3,5	40,2
4. Средний арифметический состав атмосферных осадков с учетом испарения (слой осадков 550 мм, стока — 130 мм)	23,80	7,32	18,78	62,86	54,69	17,17	184,6
5. Средний состав речных вод бассейна Черного и Азовского морей	43,4	8,6	18,5	138,5	41,5	16,5	267,0
Разность между 4 и 5	+19,6	+1,28	-0,28	+75,64	-13,19	-0,67	82,3

Северо-западные области СССР

1. Состав атмосферных осадков для 10 пунктов (12 проб) (3)	3,21	1,33	2,30	12,45	4,66	3,62	27,5
2. Состав атмосферных осадков с учетом испарения (слой осадков 630 мм, стока — 260 мм)	7,77	3,22	5,57	30,13	11,28	8,76	66,7
3. Средний состав речных вод бассейна Балтийского моря	19,4	5,0	3,0	81,8	7,0	4,0	120,2
4. Разность между 2 и 3	+11,63	+1,78	-2,57	+51,67	-4,28	-4,76	53,4

Вся территория СССР

1. Состав атмосферных осадков по 40 пунктам (120 проб) (3)	4,82	1,74	5,12	18,20	9,17	5,46	44,5
2. Состав атмосферных осадков с учетом испарения (слой осадков 400 мм, стока — 180 мм)	10,70	3,86	11,37	40,40	20,36	12,12	98,8
3. Состав речных вод всей территории СССР	18,9	4,3	9,3	62,2	18,4	9,9	123,0
4. Разность между 2 и 3	+8,2	+0,44	-2,07	+21,80	-1,96	-2,22	24,1

в сконцентрированных (т. е. подвергшихся испарению) атмосферных водах даже превышает их содержание в речных водах (табл. 2, №№ 4,5). Однако вряд ли можно полностью согласиться с этим выводом.

Столь значительные количества солей, попадающие на водосбор с атмосферными осадками, давали основание многим исследователям считать атмосферные осадки решающим фактором в засолении почв и минерализации поверхностных вод.

Не отрицая существенного значения атмосферных осадков в процессе формирования поверхностных вод, вместе с тем необходимо указать на некоторые обстоятельства, снижающие их роль.

В атмосфере, помимо растворимых веществ, образующих более или менее устойчивые аэрозоли (морские соли, мельчайшие частицы континентальных солей, вулканические продукты, промышленные загрязнения — являющиеся источниками минерализации атмосферных осадков), в нижних слоях присутствуют взвеси, представляющие собой эоловую пыль местного происхождения.

Применяемая обычно методика сбора атмосферных осадков и эоловых взвесей не позволяет разделять их между собой, и последние, как в сухих

де, так и захваченные дождем, попадают в сосуды для сбора атмосферных осадков. Между тем судьба их может быть иной при выпадении на поверхность земли. Часть сухих солей (а растворенных — после их высыхания) может быть снова перенесена ветром на другую территорию или превращена в аэрозоли. Особенно это вероятно при малых дождях и сильно иссушенной почве, что часто наблюдается в южных районах, когда соли не успевают быть «вымываемыми» в глубь почвы.

Подобные транзитные соли фиксируются при сборе и изучении атмосферных осадков, хотя они не оказывают реального воздействия на ионный сток реки. На это обстоятельство указывалось ранее одним из авторов в 1953 г., а также Г. А. Максимовичем⁽⁸⁾.

Таким образом, этот локальный круговорот солей может повториться в течение года несколько раз, вызывая тем самым преувеличенное представление о количестве выпадающих с осадками солей и об их роли в минерализации речных вод. Какова истинная доля участия солей атмосферных и эоловых взвесей (понимая под последними сухие соли, переносимые ветром) в формировании речных вод — это неотложная задача дальнейших исследований.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Алекин, Тр. ГГИ, 33 (87) (1951). ² О. А. Алекин, Л. В. Бражникова, ДАН, 114, № 4 (1957). ³ Е. С. Бурксер, Н. Е. Федорова, Б. Д. Зайцев, Тр. Геофиз. киевск. обсерв., в. 1 (1952). ⁴ П. В. Денисов, А. Л. Бугаев, ДАН, 108, № 5 (1956). ⁵ А. Х. Гиренко, Гидрохим. Матер., 28 ⁶ П. С. Кузин, Тр. ГГИ, 26 (80) (1950). ⁷ О. А. Алекин, Основы гидрохимии, Л., 1953. ⁸ Г. А. Максимович, ДАН, 92, № 2 (1953).

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и В. А. ГАВРИЛОВА

О ПРИРОДЕ ПЕРВИЧНОЙ ФОТОВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМЫ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 29 XII 1956)

В работах нашей лаборатории (¹⁻³) было показано, что при освещении растворов хлорофилла и его аналогов, содержащих восстановитель, потенциал инертного металлического электрода, опущенного в раствор, изменяется в отрицательную сторону. Это изменение связано с появлением в растворе лабильной, электродно-активной, первичной восстановленной формы пигмента (^{2,3}). В случае феофитинов, у которых эта форма оказалась более устойчивой, чем у всех других исследованных пигментов, удалось при низкой температуре (⁴) снять спектр поглощения этой формы, обладающей плоским максимумом поглощения в области 470—500 мμ. Было показано, что реакции сенсibilизации ряда окислительно-восстановительных реакций хлорофиллом или его аналогами проходят через стадию образования первичной восстановленной формы (⁵). Измерения электропроводности раствора при фотовосстановлении свидетельствуют, что первичная фотовосстановленная форма пигмента ионизирована (⁶).

Однако природа первичной фотовосстановленной формы пигментов в связи ее с вторичной красной восстановленной формой этих же пигментов (^{7, 10}) остается еще не полностью выясненной. С целью получения экспериментального материала по этому вопросу был проведен ряд опытов с применением спектральных и электрометрических методов исследования.

На рис. 1 представлены изменения потенциала платинового электрода, находящегося в растворе хлорофилла и феофитина в пиридине при освещении раствора в вакуумных условиях*. В обоих случаях потенциал, передвигаясь в начале освещения в отрицательную сторону, через 1—2 мин. достигает минимума и начинает снова повышаться. Через несколько минут достигается равновесный уровень, который почти не меняется при дальнейшем освещении. Высота этого уровня определяется равновесным содержанием первичной восстановленной формы в данных условиях. При выключении света потенциал достигает исходного темнового или несколько более низкого уровня.

Описанные явления могут быть, по-видимому, объяснены тем, что при длительном освещении происходят дальнейшие изменения первичной восстановленной формы, причем эти изменения могут заключаться или в переходе во вторичную восстановленную форму, не обладающую электродной активностью, или в уменьшении активности самой первичной формы, вызванного, например, взаимодействием с растворителем или восстановителем. Наличие первого процесса не вызывает сомнения, но весьма вероятно, что указанное повышение потенциала при освещении может быть результатом действия обоих факторов.

Правильность заключения об изменении первичной восстановленной формы как о причине обратного подъема потенциала при длительном освещении подтверждается опытами по влиянию концентрации пигмента на

* Описание установки см. (^{2,3}).

о явление. На рис. 2 показано изменение положения минимума кривой в зависимости от концентрации хлорофилла. Естественно, что чем меньше есть материала для образования первичной восстановленной формы, тем скорее он исчерпывается.

Не имея возможности привести в коротком сообщении все полученные нами экспериментальные данные ⁽³⁾, отметим, что результаты электрометрических измерений в различных условиях, при различной концентрации восстановителя или различной интенсивности освещения соответствуют сказанному выше предположению. Кривая потенциала тем скорее начнет идти вверх, чем более благоприятны условия для изменения первичной формы и, в частности, для перехода во вторичную форму ⁽³⁾. Например, увеличение концентрации восстановителя или прибавление спирта к пиррину, ускоряющее переход в красную форму, приводит к ускорению обратного подъема потенциала при длительном освещении.

Отсутствие электродной активности у вторичной восстановленной формы прямо подтверждается опытами в вакуумных условиях с приливанием к электроду раствора феофитина, восстановленного отдельно. Если раствор приливается сразу после освещения, то потенциал электрода сильно передвигается на отрицательную сторону. Если же приливание происходит через 3 мин. после освещения, то никакого изменения потенциала заметить невозможно; хотя раствор еще долго остается восстановленным и содержит красную восстановленную форму.

На рис. 3 представлены результаты опытов по исследованию влияния низкой температуры на скорость образования первичной фотовосстановленной формы феофитина. Для опытов использовался раствор пигмента в смеси этанола с пиридином (~30%), незамерзающей при -100°. Освещение производилось в прозрачном сосуде Дюара, заполненном этанолом, охлажденным с помощью жидкого азота до необходимой температуры.

Как следует из рис. 3, на скорость уменьшения поглощения в красном максимуме феофитина, характеризующую ход восстановления в этих условиях ^(2, 3), понижение температуры не влияет. Она одинакова в пределах ошибки опыта при -100°, -60° и -20°.

Так как общий ход обратимой реакции определяется отношением прямой и обратной реакции, то мы измерили скорость обратной реакции восстановленной формы при этих температурах в темноте. Оказалось, что лучае феофитина, даже при -20°, обратная реакция проходит настолько медленно, что за короткое время опыта она не может оказать существенного влияния на общий ход кривой. Еще медленнее протекает реакция, как и следовало ожидать, при более низких температурах (-60 и -100°). Отсюда следует, что общая скорость реакции определяется в данных условиях тем же самым соотношением скорости прямой реакции и что на эту реакцию температура не оказывает влияния. Это явно свидетельствует в пользу того, что образование первичной фотовосстановленной формы пигментов является чисто фотохимическим процессом, связанным только с переходом электрона от восстановителя к активированной светом молекуле пигмента.

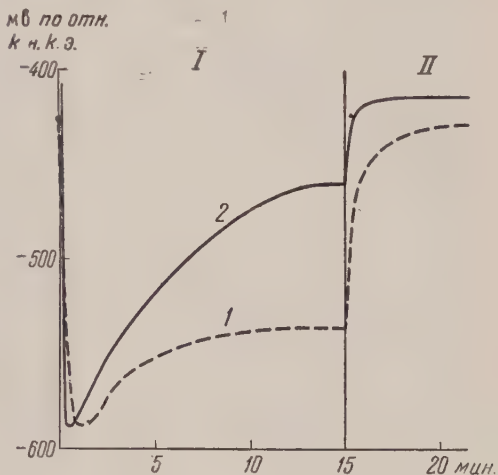


Рис. 1. Изменение фотопотенциала растворов хлорофилла (I) и феофитина (2) в пиридине в присутствии фенилгидразина (0,1 мол/л) при комнатной температуре. $K_{670} \sim 1$. Освещение через красный светофильтр Rb-2. I — свет, II — темнота

Переход электрона происходит, по-видимому, не внутри комплекса пигмента с восстановителем, так как при понижении температуры до замораживания раствора реакция образования первичной фотовосстановленной формы прекращается. Для того чтобы реакция могла пройти, молекула восстановителя должна, по-видимому, подойти к молекуле пигмента, что затруднено или невозможно в затвердевшем растворе. Это предположение подтверждается также результатами опытов по фотовосстановлению растворов феофитинов в смеси пиридина и глицерина (1 : 1), вязкость которых сильно меняется при охлаждении. В отличие от вышеприведенных опытов с применением спирто-пиридиновых растворителей, которые оставались легко подвижными почти до температуры замерзания смеси, скорость реакции

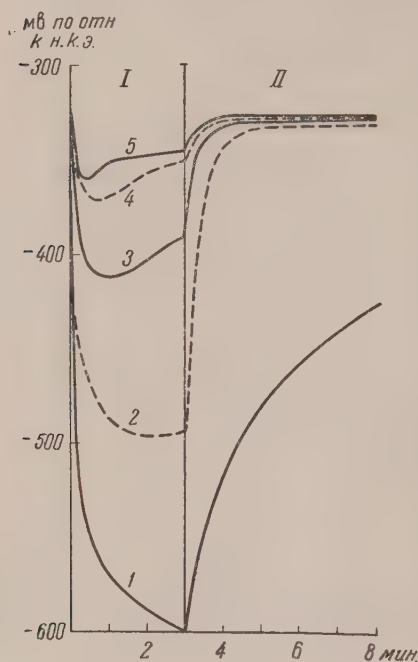


Рис. 2. Влияние концентрации хлорофилла $a+b$ в пиридине на ход кривой изменения потенциала. $K_{670\text{ м.к.}}$: 1—4,7, 2—2,35, 3—1,18, 4—0,59, 5—0,30. Аскорбиновая кислота $\sim 10^{-2}$ М/л. I — свет, II — темнота

потенциал, наличие заряда молекулы — свидетельствует о том, что первичная фотовосстановленная форма хлорофилла и его аналогов представляет собою, вероятнее всего, соединение типа ионизированного свободного радикала — семихинона, образующегося путем фотохимического переноса электрона от донора (восстановителя) к активированному светом пигменту⁽⁸⁾.

Косвенно о правильности такого предположения свидетельствуют также данные, полученные в нашей лаборатории по инициированию полимеризации метилметакрилата при реакции фотовосстановления пигментов⁽¹¹⁾.

Красная фотовосстановленная форма, являющаяся продуктом дальнейшего изменения первичной формы^(2,3), представляет собой, по-видимому, продукт присоединения к ней протона, что резко изменяет свойства восстановленного соединения. Спектр становится более характерным, стабильность соединений повышается, исчезает электродная активность, проводимость растворов и т. д. В пользу такого представления говорят данные

фотовосстановления в этом случае сильно зависит от температуры. Например, если изменение K в красном максимуме феофитина после освещения в течение 10 сек. при -40° составляло 27% от исходного, то при -70° оно было 3%, а при -100° — 0%. Эту разницу следует отнести исключительно за счет повышения вязкости, а не за счет химического влияния глицерина, потому что добавка небольшого количества глицерина (1%) не влияющая на вязкость, не уменьшает скорость реакции при понижении температуры.

Первичная фотовосстановленная форма пигментов является весьма реакционноспособной. Даже при очень низких температурах, пока раствор остается жидким (до -100° , -120° в наших опытах), она почти мгновенно реагирует с акцепторами водорода, обладающими нормальным окислительно-восстановительным потенциалом более положительным, чем $-0,34$, $-0,35$ в (кислород, сафранин Т, метиловый красный и т. п.)⁽³⁾.

Таким образом, имеющийся в настоящее время экспериментальный материал в отношении свойств первичной восстановленной формы: ее большая реакционная способность, сильная электродная активность, высокий восстановительный

влиянию температуры на скорость образования вторичной восстановленной формы хлорофилла и его аналогов (^{2,3}), а также результаты опытов по фотовосстановлению хлорофилла в присутствии D₂O, при нормальной температуре показавшие, что замена H на D в аскорбиновой кислоте уменьшает скорость реакции (⁹).

Пока остается невыясненным, является ли вторичная восстановленная форма продуктом прямого присоединения протона к ионизированному семихинону или образование идет путем дисмутации. Изменение первичной фотовосстановленной формы феофитина при нагревании охлажденного раствора до комнатной температуры, происходящее всегда по двум направлениям, — во вторичную форму и в исходный пигмент, говорит в пользу второго предположения, хотя нельзя полностью исключить и первую возможность.

Следует отметить, что стабильность вторичной восстановленной формы, также как и первичной, зависит от природы пигмента и свойств среды. Наиболее устойчивой она является в присутствии органических оснований, что и позволило обнаружить ее образование впервые в пиридиновых растворах (⁹) хлорофилла. Значительная нестойчивость этого соединения в некоторых условиях, например в спиртовых растворах, и вообще в отсутствие оснований, свидетельствует в пользу того, что эта форма действительно является относительно стабильной по сравнению с первичной формой неионизированной формой семихинона хлорофилла и его аналогов.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину проф. А. А. Красновскому за ценные советы и обсуждение работы.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, **73**, 1239 (1950). ² В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **92**, 381 (1953); **95**, 841 (1954); **100**, 131 (1955). ³ В. Б. Евстигнеев, Докторская диссертация, Инст. биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, 1956. ⁴ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **96**, 1201 (1954). ⁵ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **98**, 1017 (1954). ⁶ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **103**, 97 (1955). ⁷ А. А. Красновский, ЖФХ, **9**, 968 (1956). ⁸ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, 1947. ⁹ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, **96**, 1025 (1954). ¹⁰ А. А. Красновский, ДАН, **60**, 1 (1948). ¹¹ А. А. Красновский, А. В. Умрихина, ДАН, **104**, 882 (1955).

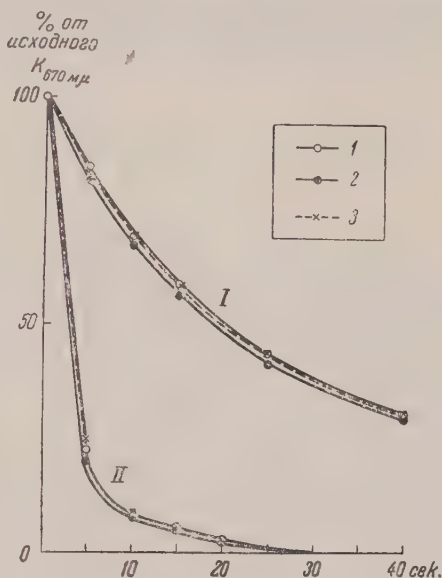


Рис. 3. Отсутствие влияния температуры на ход фотовосстановления феофитина *a* + *b* в пиридине: 1—100°, 2—60°, 3—20°. Освещение — лампа 300 вт. I—60 в, II—110 в

Л. Ф. ЛАРИОНОВ и З. Н. СОФЬИНА

О ПРОТИВООПУХОЛЕВОМ ДЕЙСТВИИ ПЕПТИДОВ САРКОЛИЗИНА

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 27 IV 1957)

В настоящее время уже имеется несколько синтетических препаратов с антипролиферирующим действием, обладающих сильными противоопухолевыми свойствами, например 2,4,6-триэтиленимино-S-триазин (ТЭТ) ⁽⁸⁾, триэтилениминофосфорамид (ТЭФ) ⁽⁹⁾, 1,4-диметилсульфоксибутан (милеран) ⁽¹⁰⁾, 4-метил-5-ди (2-хлорэтил)-аминоурацил (допан) ⁽³⁾ и *dl-p*-ди (2-хлорэтил)-аминофенилаланин (сарколизин) ⁽⁴⁾. Эти препараты обладают существенными недостатками.

Во-первых, все они действуют главным образом лишь при опухолевых и опухолеподобных заболеваниях кроветворной системы. Те из препаратов (сарколизин, ТЭФ), которые оказывают эффект на истинные опухоли, действуют лишь на весьма ограниченный круг их.

Вторым недостатком является то, что все эти препараты обладают значительной токсичностью и оказывают лечебное действие лишь в максимальных переносимых дозах, что говорит о сравнительно низкой избирательности их действия на опухоли.

Идея, лежавшая в основе создания препарата сарколизина, обладающего из существующих препаратов, по-видимому, наибольшей избирательностью действия на некоторые опухоли, заключалась в использовании метаболитов, в частности аминокислот, в качестве «носителей» алкилирующей группы и «проводников» ее в опухоли ⁽²⁾. Различия в спектре противоопухолевого действия препаратов, в которых хлорэтиламинная группа присоединена к различным метаболитам (допан, сарколизин), говорят о возможности получения новых препаратов с помощью замены одних «носителей» хлорэтиламинных групп на другие.

В работе по этому пути намечилось новое направление, заключающееся в создании таких препаратов, в которых к «первичному носителю» хлорэтиламинной группы с помощью амидной связи присоединен второй метаболит в частности другая аминокислота.

Работа в этой области велась в содружестве с лабораторией Института элементоорганических соединений АН СССР, в которой И. Л. Кнунянцем, О. В. Кильдишевой и Н. Е. Голубевой были синтезированы следующие пептиды сарколизина ⁽¹⁾: 1) N-формил-сарколизил-фенилаланин этиловый эфир, 2) N-формил-сарколизил-валин этиловый эфир, 3) N-формил-сарколизил-триптофан метиловый эфир.

При исследовании обнаружилось следующее. Все эти соединения, плохо растворимые в воде, оказались чрезвычайно мало токсичными. Мыши и крысы переносят внутрибрюшинное введение водной взвеси этих соединений в дозе 1 г на килограмм веса тела. Противоопухолевое действие испытывалось на трех перевиваемых опухолях животных: двух мышинных саркомах (штаммы 298 и АК) и крысиной саркоме-45. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что два из изученных соединений оказались обладающими противоопухолевой активностью, близкой к активности сарколизина.

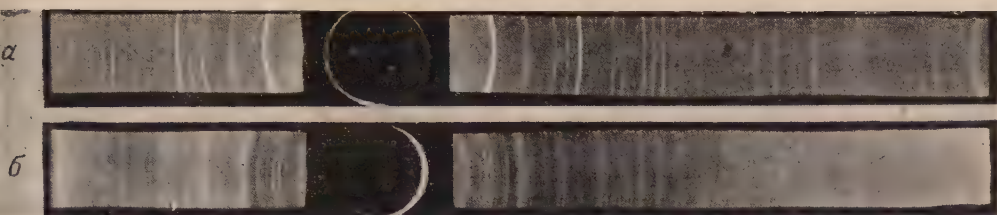


Рис. 1. Дебаегранмы препаратов. а — $\text{ZnO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$, режим прокали 850°, 15 мин.; б — $\text{ZnO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 3:1$, режим прокали 1000°, 15 мин.

К статье Л. Ф. Ларионова и И. П. Софьиной, стр. 1071



Рис. 1

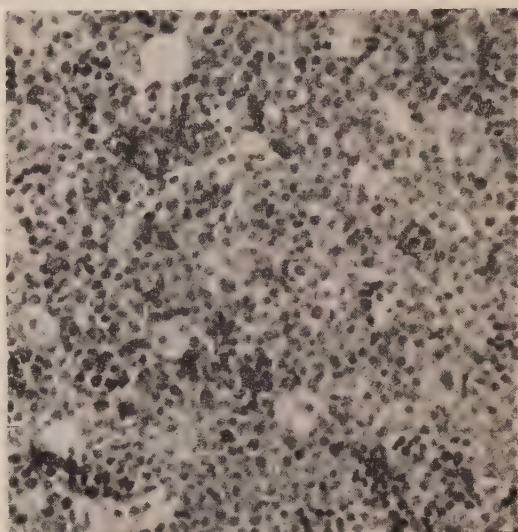


Рис. 2

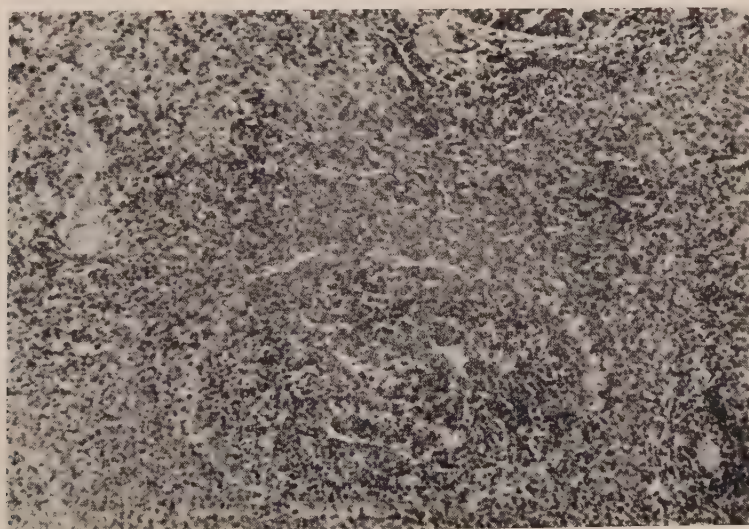


Рис. 3

с. 1. Маленький узелок, оставшийся на месте рассосавшейся саркомы-45 под влиянием N-формил-сарколизил-валина этилового эфира. Видна соединительная ткань и полное отсутствие опухолевых клеток
с. 2. Костный мозг крысы, леченной N-формил-сарколизил-валином этиловым эфиром. Отсутствие атрофических изменений
Рис. 3. Саркома под кожей крысы. Виден фолликул, имеющий нормальную структуру

некоторых опытах с саркомой-45 наблюдалось рассасывание опухолей большинства крыс. При микроскопическом исследовании маленьких узелчатых опухолей, найденных на месте опухолей, не было обнаружено опухолевых клеток (рис. 1). В то время как вес тела животных, леченных сарколизином, не уменьшался, в опытах с пептидами уменьшение веса тела не имело значения.

При гистологическом исследовании животных, забитых после опыта, в головном мозгу (рис. 2) и кишечнике не было установлено никаких изменений. Не было также обнаружено сколько-нибудь выраженной атрофии кишечника (рис. 3).

Третье соединение, N-формил-сарколизил-триптофан метиловый эфир, оказался неактивным.

Таблица 1

Препарат	Доза (мг/кг) и промежутки между введениями		Способ введения	Торможение роста* в %		
	мыши	крысы		Sa-45	Sa-238	Sa-AK
мил-сарколизил-фенилаланин этиловый эфир $\begin{array}{c} \text{H}_2-\text{CH}_2 \\ \text{H}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	100 (24 ч.)	200 (72 ч.)	Внутрибрюшинно	80,2	90	13
мил-сарколизил-валин этиловый эфир $\begin{array}{c} \text{H}_2-\text{CH}_2 \\ \text{H}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100 (24 ч.)	100 (72 ч.)	То же	99,5	63	33
лизин $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$	1,5 (24 ч.)	5 (72 ч.)	" "	99,6	97	15

Процент торможения роста опухолей вычислялся по формуле:

$$\frac{\text{средний вес опухолей в контроле} - \text{средний вес опухолей в опыте}}{\text{средний вес опухолей в контроле}} \times 100.$$

Таким образом оказалось, что два из пептидов сарколизина обладают выраженными противоопухолевыми свойствами, близкими к сарколизину, то же время нетоксичны, т. е. имеют высокую избирательность действия на некоторые опухоли.

Можно предположить, что высокая избирательность действия пептидов сарколизина на опухоли объясняется тем, что активность препаратов проявляется только тогда, когда они проникают в ткань опухолей, содержащих ферменты, ответственные за расщепление пептидаз. Под влиянием последних происходит расщепление дипептида по месту пептидной связи и освобождение сарколизина как активной части этих препаратов. В пользу такой возможности говорят данные (7) об энзиматическом гидролизе амидной связи простейших амидов ферментатическими хлорэтиламинами. С этой точки зрения отсутствие действия препаратов на кровяные органы, возможно, объясняется слабой активностью в них соответствующих ферментов. Разная сила действия одного и того же препарата при разных опухолях, возможно, в какой-то мере объясняется

ясняется различной активностью в них соответственных пептидаз. Таким образом может быть объяснена неактивность соединения 3 по отношению к исследованным опухолям.

Институт экспериментальной патологии
и терапии рака
Академии медицинских наук СССР

Поступило
26 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Н. Е. Голубева, Изв. АН СССР ОХН, 1956, 1418. ² Л. Ф. Ларионов, Тез. докл. на 8 Всесоюз. съезде физиологов, биохимиков, фармакологов, М., 1955, стр. 375—376. ³ Л. Ф. Ларионов, Г. Н. Потонова, Вopr. онкологии, 1, № 5, 36 (1955). ⁴ Л. Ф. Ларионов, А. С. Хохли др., Бюлл. эксп. биол. и мед., 39, № 1, 48 (1955). ⁵ M. L. Crossley, J. B. Allis et al., Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 83, № 3, 438 (1953). ⁶ A. Haddow, G. Timm Abstr. 5-th Intern. Cancer Congr., Paris, 1950. ⁷ P. Hebborn, J. F. Danielli, ture, 177, № 4497, 25 (1956). ⁸ I. A. Hendry, R. F. Homer, F. L. Rose, A. L. W pole, Brit. J. Pharmacol. and Chemother., 6, 357 (1951).

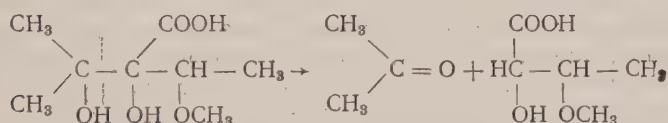
М. Ф. ПЕТРОВА, С. И. ДЕНИСОВА и Г. П. МЕНЬШИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДОВ *HELIOTROPIMUM LASIOCARPUM*.

РАСПАД ЛАЗИОКАРПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ В РАСТВОРАХ ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 5 III 1957)

Лазеокарпиновая кислота является составной частью молекулы алкалоида лазеокарпина, где она этерифицирует первичную гидроксильную группу аминогликоля гелиотридина ⁽¹⁾. Однако при омылении алкалоида едкими щелочами она настолько сильно разрушается, что этим путем не может быть получена в чистом виде. Лучше всего, почти с количественным выходом, свободная кислота может быть получена каталитическим восстановлением алкалоида с платиновым катализатором. При этом восстанавливается имеющая аллильный характер первичная гидроксильная группа гелиотридина, а лазеокарпиновая кислота, являясь веществом насыщенным, при этом не изменяется и получается в свободном виде. С большой степенью вероятности было доказано также, что лазеокарпиновая кислота имеет строение 2-метил-2,3-диокси-4-метоксипентан-3-карбоновой кислоты ⁽²⁾.



Настоящее исследование посвящено изучению распада лазеокарпиновой кислоты, который происходит при нагревании последней в щелочных растворах. Здесь мы сразу столкнулись с весьма неожиданными результатами. Оказалось, что в отличие от лазеокарпина, свободная лазеокарпиновая кислота (вернее, ее соли) весьма устойчива к щелочам. Во всяком случае, условия реакции, которые при омылении алкалоида приводят к быстрому распаду лазеокарпиновой кислоты, мало затрагивают свободную кислоту и могут возможность выделить ее обратно с выходом 94—95%. Эти результаты заставили предположить существование большого различия в устойчивости к щелочам между свободной лазеокарпиновой кислотой и ее эфирами. Чтобы проверить это предположение, из лазеокарпиновой кислоты действием диазометана в эфирном растворе был получен метиловый эфир. Последний при нагревании в щелочных растворах вел себя подобно лазеокарпину. Здесь также имел место быстрый распад молекулы самой кислоты. Было найдено, что одним из осколков распавшейся лазеокарпиновой кислоты является ацетон, который количественно определялся в виде 2,4-динитрофенилгидразона. По количеству получавшегося 2,4-динитрофенилгидразона можно было определить скорость распада лазеокарпиновой кислоты как в случае свободной кислоты, так и в случае ее эфиров. Опыты всегда проводились следующим образом. Вещество нагревалось в ампулах кипящей водяной бане в 1 N растворе едкого натра. По прошествии определенного времени ампулы охлаждались льдом, вскрывались, и их содержимое переносилось в колбу Вюрца для отгонки ацетона. Динитро-

фенилгидразин прибавлялся к дистиллату в 2 N растворе соляной кислоты. Полученные из этих опытов данные приведены в табл. 1.

Кислород воздуха не принимает участия в этой реакции. Нагревался ли эфир лазиокарпиновой кислоты при доступе воздуха или же в атмосфере водорода или азота, всегда получались одинаковые результаты.

Таблица 1

Опыты по расщеплению лазиокарпиновой кислоты и ее эфиров щелочами при 100°

№ опыта	Вещество	Количество вещества, г	Объем 1 N раствора NaOH, мл	Время нагревания, час.	Количество 2,4-динитрофенилгидразона ацетона, г	Распад кислоты, %	Примечание
1	Лазиокарпин	2	20	1	1,01	87	
2	Лазиокарпиновая кислота	1	20	2	0,011	0,9	Выделено об- ратно 0,95 г кисл. с т. пл. 94—95°
3	То же	1	20	4	0,030	2,6	
4	Метилловый эфир лазиокарпиновой кислоты	из 1 г кисл.	10	1	1,1	95,2	
5	То же	из 1 г кисл.	10	2	1,11	96,0	

Из табл. 1 видно, что распад кислоты протекает примерно в 200 раз медленнее, чем распад ее эфиров, причем в случае метилового эфира количество выделившегося ацетона быстро достигает высокого предела (около 95% теории), после чего количество его нарастает крайне медленно (опыты № 3 и № 5). Последнее, по всей вероятности, может быть объяснено тем, что эфир под влиянием щелочей претерпевает изменения в двух направлениях. С одной стороны, происходит распад самой кислоты с образованием ацетона, с другой — омыление с превращением в более стабильную соль кислоты. По количеству выделившегося ацетона можно судить также о скорости этих двух направлений. Очевидно, что распад молекулы протекает раз в двадцать быстрее, чем омыление.

Вторым осколком лазиокарпиновой кислоты, который удается выделить из щелочных растворов, является оптически активная кислота состава $C_5H_{10}O_4$. Эта кислота была выделена из щелочного раствора после отгонки от него образовавшегося ацетона, насыщения углекислотой и упаривания досуха. Остаток извлекался абс. спиртом. Оставшаяся после отгонки спирта масса растворялась в воде, и водный раствор пропусклся через колонку с катионитной смолой (эспатитом).

Полученная после отгонки воды свободная кислота не закристаллизовалась и имела вид густой, бесцветной массы. Из нее была получена хорошая кристаллизующаяся хининовая соль, с т. пл. 158—159° и $[\alpha]_D^{20} = -52$, ($C=3,8$, вода)

Найдено %: С 65,22; 64,98; Н 7,51; 7,32; N 6,33; 6,48;

$C_5H_{10}O_4 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: С 65,46; Н 7,48; N 6,11; ОН 10,51; 10,80; ОСН₃ 13,33; 13,30; ЗОН 11,14; 2ОСН₃ 13,54

Эта кислота была получена как из метилового эфира лазиокарпиновой кислоты, так и из лазиокарпина.

В литературе известны случаи подобных реакций — например расщепление в щелочных растворах антибиотика актидионона (3).

Вопросу о прочности углеродных связей оксисоединений посвящены многочисленные работы Шемякина и его сотрудников (4). По их данным

щепляющиеся оксисоединения должны обладать активизирующими заместителями, по своей активности располагающимися в следующем убывающем порядке: $\text{NO}_2 > \text{CHO} > \text{COOH}$. Очевидно, в случае лазиокарпиновой кислоты активизирующим расщепление заместителем является карбоксильная группа. Следует особенно подчеркнуть, что активность последней чрезвычайно сильно зависит от того, находится ли кислота в виде соли или в виде сложного эфира.

Сходное явление наблюдали Адамс и Джатурко⁽⁵⁾ при исследовании монокроталиновой кислоты, полученной из алкалоида монокроталина. При щелочном гидролизе этого алкалоида монокроталиновая кислота также частично расщепляется с образованием метилэтилкетона, тогда как при нагревании самой кислоты в щелочном растворе образования метилэтилкетона обнаружено не было.

Сопоставляя полученные нами результаты с литературными данными с изображенной выше формулой лазиокарпиновой кислоты, нетрудно видеть, что распад последней произошел за счет разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи между 2-м и 3-м углеродными атомами.

Институт экспериментальной патологии
и терапии рака
Академии медицинских наук СССР

Поступило
14 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М е н с ч и к о в, Е. S c h d a n o w i t s c h, Ber., 69, 1110 (1936); А. Д. К у з о в, Диссертация, Всесоюз. научн.-иссл. хим.-фарм. инст., М., 1948. ² L. D r u m m e n d, Nature, 167, 41 (1951). ³ E. C. K o r n f e l d, R. G. J o n e s, J. Am. Chem. Soc., 71, 150 (1949). ⁴ М. М. Ш е м я к и н, И. А. Р е д к и н, ЖОХ, 11, 1142 (1941). ⁵ A d a m s, M. G i a t u r c o, J. Am. Chem. Soc., 78, 1921 (1956).

В. Н. ФИЛИПОВА и И. Ф. СЕЙЦ

АЦЕТИЛИРУЮЩАЯ ФУНКЦИЯ СИСТЕМЫ КОЭНЗИМА А ПРИ ЛУЧЕВОЙ БОЛЕЗНИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 18 II 1957)

Тотальное воздействие лучистой энергии на живые клетки побуждает анализировать ее влияние на факторы, имеющие универсальное значение в жизнедеятельности организма и выполняющие интегрирующие функции в обмене веществ. К такого рода агентам относится коэнзим А, связывающий в одно целое различные стороны клеточной активности.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния лучистой энергии на одну из важнейших функций системы коэнзима А — процесс ацетилирования и на количественное содержание коэнзима в печени.

Поскольку особенно отчетливо процесс ацетилирования выявляется в печени голубя, опыты проводились на препаратах, полученных из печени нормальных и облученных голубей. Птицы подвергались однократному облучению рентгеновыми лучами дозой 2—3 кг. На 5—7 сутки обнаруживались признаки острой лучевой болезни, и голуби гибли на 8—10 день после облучения. Исследование производилось на 5—6 день. Характерным для облученных голубей в этот момент являлось резкое падение числа лейкоцитов в периферической крови (с ~ 25 тыс. до ~ 2 тыс. на 1 мм^3), значительное повышение свертываемости крови, расстройства желудочно-кишечного тракта, потеря аппетита, падение веса.

Прежде всего была изучена ацетилирующая активность целых гомогенатов печени голубей. В качестве акцепторов активируемых ацетильных групп использовались сульфаниламид (САМ), *n*-аминобензойная кислота, гидроксилламин, *n*-аминоазобензол, 4-амино-1,1'-азобензол 4-сульфонат М и примененный впервые краситель, полученный сочетанием крезидина и ацил-Н-кислоты. Со всеми указанными акцепторами был получен один и тот же значительный результат. Основная масса опытов проведена с САМ.

Опыты с гомогенатами ставились следующим образом. Голубь обескровливался пункцией сердца (12—16 мл крови), умерщвлялся, печень быстро охлаждалась, гомогенизировалась на холоду в 0,04 М К-фосфатном буфере pH 7,6 с добавками (1), и гомогенат инкубировался в присутствии соответствующего акцептора в сосудах Варбурга при 37° в аэробных условиях в течение 20 мин., после чего пробы депротеинизировались трихлоруксусной кислотой, и в центрифугатах определялась убыль свободного акцептора. САМ определялся по Браттон—Маршаллу (2) в модификации О. Н. Ситинской (3). Результаты опытов с гомогенатами печени здоровых и облученных голубей оказались следующими:

	Число опытов	Убыль свободного САМ (в γ на 1 г сырого веса печени)
Здоровые (контрольные) голуби	21	465 ± 16
Облученные голуби	22	$119 \pm 8,5$

Из приведенных данных видно, что ацетилированием САМ в гомогенатах печени облученных голубей намного уступает таковому в гомо-

гах нормальной печени. Если в последних из 1000 γ добавленного САМ ацетируется $465 \pm 16 \gamma$, то в гомогенатах печени больных голубей ацетировалось лишь $119 \pm 8,5 \gamma$. Аналогичные данные получены и с другими акцепторами, о чем подробнее будет сообщено особо. Можно отметить, таким образом, отчетливое торможение процесса ацетилирования в печени облученных голубей.

Опыты на целых гомогенатах характеризуют процесс ацетилирования лишь суммарно и не дают представления о механизме нарушения. Пытаясь установить, какая часть общей системы ацетилирования становится фактором, ограничивающим скорость ацетилирования в результате облучения, к гомогенатам из печени облученных голубей добавлялся избыток коэнзима А (получен в лаборатории) и измерялась максимальная скорость ацетилирования в этих условиях.

Параллельно велись контрольные опыты с гомогенатами печени здоровых голубей. Эти исследования показали, что добавление избытка коэнзима А к ферментной системе из нормальной печени практически не меняет скорости ацетилирования ею САМ, тогда как в гомогенате печени облученных голубей избыток коэнзима А увеличивал ацетилирование, хотя и не восстанавливал его до нормы (табл. 1). Этот результат, указывая на недостаточность коэнзима А в печени облученных голубей, в то же время говорил и о неполноценности ферментного компонента ферментной системы, поскольку избыток коэнзима не вызывал нормального ацетилирования.

Однако снижение ацетилирующей активности целых гомогенатов печени облученных голубей могло быть приписано не только возможному усиленному разрушению коэнзима А в этих гомогенатах, но и ускоренному разрушению кофермента в гомогенатах печени облученных голубей, что могло препятствовать развитию максимального ацетилирования даже при неизменном уровне активности ацетилирующих ферментов.

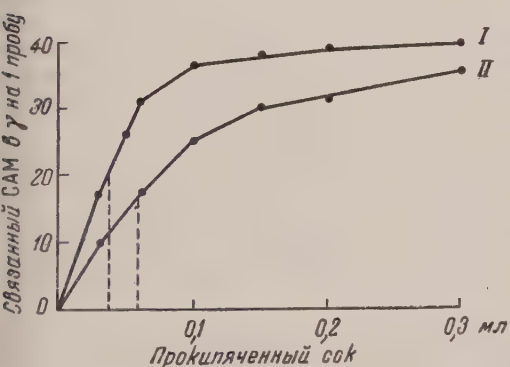


Рис. 2. Содержание коэнзима А в печени здорового (I) и облученного (II) голубя. Ферментная система—аутолизат из ацетонового порошка печени здорового голубя. Инкубация—120 мин.; 37°; анаэробно

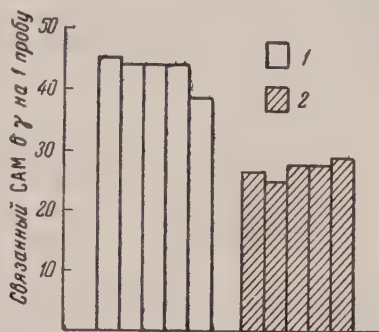


Рис. 1. Максимальная активность ферментной системы ацетилирования из печени здоровых (I) и облученных (2) голубей (при избытке коэнзима А). Время инкубации—120 мин.; 37°; анаэробно

Поэтому требовались дополнительные опыты, в которых ферментный и коферментный компоненты системы ацетилирования были бы изолированы друг от друга и испытаны каждый в отдельности. В этом плане были проведены еще две серии опытов, позволившие судить о природе изменений, происходящих в системе ацетилирования под влиянием облучения.

Для изучения ферментного компонента системы активирования и переноса ацетата готовились аутолизаты из ацетоновых порошков печени голубей. Методика, разработанная Липманом и Капланом (4), позволяет получать путем аутолиза экстрактов из ацетоновых порошков печени активный белковый компонент системы ацетилирования, практически полностью лишенный коэнзима А. Без добавле-

ния последнего препарат не проявляет активности совершенно, но катализирует интенсивное ацетилирование при дополнении чистым коэнзимом или прокипяченным соком печени. Добавляя к такому энзиматическому препарату избыток коэнзима А, по развиваемому максимальному ацетилированию можно судить о состоянии белкового компонента системы ацетилирования.

Мы убедились, что активность полученных указанным способом препаратов из печени облученных голубей значительно уступает активности препаратов из нормальной печени. Добавляя избыток чистого коэнзима А, мы никогда не получали восстановления ацетилирования до уровня контроля. На рис. 1 представлен результат нескольких опытов этой серии.

Если в препаратах из здоровой печени связывалось с ацетатом $38 \pm 2,9 \gamma$ САМ, то соответствующая цифра для препаратов из печени облученных голубей равна $26 \pm 0,9 \gamma$. Интересно отметить, что ни в одном случае максимальное ацетилирование в ферментной системе из печени больных голубей не достигало

Таблица 1

Ацетилирование САМ в гомогенатах печени здоровых и облученных голубей при избытке коэнзима (в γ САМ на 1 г сырого веса печени) А

Контрольные голуби			Облученные голуби		
№ опыта	гомогенат	гомогенат + коэнзим А	№ опыта	гомогенат	гомогенат + коэнзим А
67	450	450	54	226	590
68	630	650	55	180	532
69	460	490	61	160	260
70	520	560	64	150	270
71	510	570	65	109	230
			66	90	135

самого низкого уровня ацетилирования, наблюдавшегося в препарате из нормальной печени, тем более не превышало его.

Эти опыты в совокупности с результатами полученными на цельных гомогенатах при добавлении избытка коэнзима А, дают право утверждать, что при облучении имеет место значительное понижение активности ферментов системы ацетилирования.

причем это снижение тем значительнее, чем сильнее поражение.

Приводившиеся выше опыты с гомогенатами, однако, выявили также недостаточность коэнзима А в печени голубей в результате развития у них лучевой болезни. Более подробно этот вопрос был изучен в специальной группе опытов, в которой определялось количественное содержание коэнзима А в прокипяченных экстрактах из печени нормальных и облученных голубей. Опыты ставились таким образом, что к аутолизату из нормальной печени добавлялись различные количества прокипяченного печеночного сока, которым определялась та или иная степень ацетилирования. Количество сока, обеспечивающее 50% скорость ацетилирования от максимального (избыток коэнзима А), соответствовало единице коэнзима (4). Было показано, что печень здорового голубя содержит количество коэнзима А, соответствующее 100 ед на 1 г сырого веса печени, что хорошо совпадает с данными Липмана. В печени облученных голубей количество коэнзима было значительно снижено (рис. 2).

Если 1 ед. коэнзима А в прокипяченном экстракте нормальной печени содержалась в $0,04 \pm 0,002$ мл экстракта, то соответствующая цифра для печени облученных голубей равна $0,06 \pm 0,005$ мл. Другими словами среднее содержание коэнзима А в 1 г печени облученных голубей составляло лишь 67 ед.

Данные литературы об изменении содержания коэнзима А и активности связанных с ним систем при облучении очень скудны. В отечественной литературе четкие данные по этому вопросу получены А. В. Труфановым и Г. М. Поповой (5). Эти авторы показали, что в гомогенатах мозга морских свинок, подвергнутых облучению рентгеновскими лучами в дозе 500

синтез коэнзима А резко заторможен. Наоборот, в работе группы иностранных авторов (⁶) не отмечено изменений ацетилирующей способности количества коэнзима А при облучении крыс и морских свинок дозами 0—800 и даже 1200 г. Этот последний результат не может не вызвать сомнения, поскольку при лучевой болезни в метаболизме имеют место очень глубокие изменения, а коэнзим А занимает в обмене веществ одно из центральных мест.

Приведенные выше экспериментальные данные, полученные при исследовании ацетилирующей способности печени здоровых и облученных голушей, говорят в пользу существования глубокого воздействия ионизирующей радиации на систему переноса ацильных групп. Это влияние распространяется как на белковый, так и на небелковый (коферментный) компоненты ферментной системы ацетилирования печени. Под влиянием облучения угнетается активность ферментов ацетилирования и снижается количество коэнзима А в печени. Поскольку коэнзим А участвует в многочисленных реакциях и процессах, имеющих жизненно важное значение, можно считать, что нарушение функции системы этого коэнзима занимает важное место в генезе и проявлениях лучевого синдрома.

Ленинградский научно-исследовательский
институт переливания крови

Поступило
13 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Lipmann, J. Biol. Chem., **162**, 743 (1946). ² A. C. Bratton, E. K. Marshall, J. Biol. Chem., **128**, 537 (1939). ³ О. Н. Сытинская, Вopr. мед. хим., **2**, 3, 214 (1956). ⁴ N. Kaplan, F. Lipmann, J. Biol. Chem., **174**, 37 (1948). ⁵ В. Труфанов, Г. М. Попова, Биохимия, **21**, в. 1, 3 (1956). ⁶ K. P. Du Bois, J. Cotten, D. F. Petersen, *Ral. Res.*, **2**, № 1, 79 (1955).

И. А. ЧЕРНАВИНА, Б. А. РУБИН и Л. Ф. НИКОЛАЕВА

К ВОПРОСУ ОБ УЧАСТИИ ЦИТОХРОМОКСИДАЗЫ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ХЛОРОФИЛЛА

(Представлено академиком А. И. Опариным 2 III 1957)

В настоящее время основная часть исследований по изучению биосинтеза пигментов пластид посвящается раскрытию химизма этого процесса. Многочисленному вниманию в этих исследованиях уделяется выяснению основных этапов формирования протохлорофилла и хлорофилла. Однако энзиматический механизм образования последних остается пока еще очень мало изученным.

В литературе имеется достаточно данных, указывающих на значение окислительно-восстановительного режима тканей в синтезе хлорофилла. Большинство исследований в этом направлении посвящено первому этапу процесса зеленения — процессу образования бесцветного предшественника хлорофилла. Второй этап — превращение протохлорофилла в хлорофилл — считается в основном процессом фотохимическим и еще мало изучен. Отнюдь не исключено, что роль света в этом случае частично заключается в активировании ферментных систем, участвующих в синтезе хлорофилла.

Большим количеством экспериментальных данных установлена тесная взаимосвязь между фотосинтезом и дыханием, общность химических реакций и ферментных систем, ответственных за осуществление этих процессов. В работах последних лет встречается ряд указаний, позволяющих предположить, что у зеленых растений такой фермент, как цитохромоксидаза участвует не только в процессе дыхания, но и в темновых реакциях фотосинтеза, а также в процессах образования хлорофилла (^{1,2}).

В наших исследованиях было показано, что активность цитохромоксидазы в листьях этиолированных проростков пшеницы резко возрастает под влиянием света (³). Такое активирующее действие света значительно сильнее проявляется у проростков, освещавшихся синим светом; подобного рода зависимость от действия света наблюдалась нами и для процесса образования хлорофилла у тех же растений. Более эффективное по сравнению с красным действие синего света всегда было значительно отчетливее выражено при низких интенсивностях и коротких экспозициях.

Совершенно очевидно, что два процесса, одинаково реагирующие на изменение какого-либо фактора, могут и не быть непосредственно связанными между собой. Одним из путей к решению вопроса о связи между цитохромоксидазой и процессом образования хлорофилла может служить изучение влияния, оказываемого некоторыми ингибиторами окислительных ферментных систем на процессы зеленения.

В наших исследованиях наряду со специфическими ингибиторами, влияющими на весь комплекс металлосодержащих ферментов, испытывались также соединения, воздействие которых на дыхание осуществляется через цитохромную систему.

Опытные растения озимой пшеницы № 2453 выращивались до семидневого возраста в темноте при 25°. Листья, срезанные с проростков, инфильтрировались раствором соответствующего ингибитора; контрольная пробная листовка инфильтрировалась водой. Все операции производились в затемнен-

и комнате при очень слабом освещении зеленым светом. После инфильтрации отрезки листьев погружались в стаканчики с водой, экспонировались в течение шести часов на свету интенсивностью $\sim 5 \cdot 10^3$ эрг/см² сек и анализировались на содержание хлорофилла. В табл. 1 приведены данные, характеризующие влияние некоторых ингибиторов дыхания на процесс зеленения проростков пшеницы. Каждая из цифр таблицы представляет собой среднее из 3—4 самостоятельных опытов. Из данных табл. 1 отчетливо видно, что инфильтрация азидов и фторидов натрия в этиолированные листья пшеницы резко подавляет образование последних хлорофиллов. Совершенно иными оказались результаты наблюдений над действием цианидов.

Во всех без исключения опытах цианистый натрий в концентрациях 0,02 М до 0,0001 М стимулировал образование хлорофилла в проростках. Подобного рода действие цианистых солей часто можно наблюдать также и при использовании их как средства подавления дыхания. Дыхание листьев, под-

вергавшихся такому воздействию, не понижается, а наоборот становится в ряде случаев значительно выше дыхания контрольных тканей. Сущность этого интересного явления до сих пор еще неясна. Заслуживает внимания предположение ряда авторов, что цианистые соединения снимают влияние ингибиторов, которые ингибируют деятельность некоторых агентов окислительной системы в зеленых листьях. Итак, приведенные выше результаты опытов указывают на то, что при отсутствии побочных явлений вещества, активирующие систему ферментов — Fe, Cu-протеидов — одновременно действуют угнетающе и на процессы биосинтеза зеленых пигментов. Эти данные не дают, однако, возможности судить об участии в процессе образования хлорофилла отдельных оксидаз, входящих в комплекс металлсодержащих ферментов.

Результаты более ранних наших исследований, о которых упоминалось выше, заставили нас обратить внимание на вопрос о роли, которую в этих процессах выполняет цитохромоксидаза. В связи с этим были поставлены опыты, в которых использовалась специфическая реакция инактивирования цитохромоксидазы при помощи монооксида углерода. Подавление активности этого фермента, вызываемое СО в темноте, быстро снимается при выдерживании тканей на свету. Известно, что спектр действия фотодиссоциации комплекса цитохромоксидазы — СО, который энзиматически не активен, имеет максимумы при λ 440 и λ 590 м. В силу этого под влиянием синих и желтых лучей происходит наиболее быстрое распадение комплекса на цитохромоксидазу и моноокись углерода.

Схема опытов была построена следующим образом. Этиолированные листья семидневных проростков пшеницы инфильтрировались газовой смесью, состоящей из 75% СО, 5% О₂, 20% N₂, и оставлялись после инфильтрации в эксикаторе, наполненном газом того же состава. Контрольные растения инфильтрировались обычным воздухом. После инфильтрации листья помещались на 16 час. в темноту и вслед за тем экспонировались в течение 6 час. на свету. Затем стаканчики с листьями опытного варианта переносились в эксикаторы с обычным воздухом и после 16-часового промежутка вновь

Таблица 1

Влияние инфильтрации ингибиторов дыхания на содержание хлорофилла в проростках пшеницы

Варианты опыта	Содержание хлорофилла в мг на 1 г сырого веса листьев		
	хлорофилл а	хлорофилл б	сумма хлорофиллов а + б
H ₂ O	0,129	0,034	0,163
NaN ₃			
0,0075 M	0,050	0,012	0,062
H ₂ O	0,139	0,033	0,172
NaF			
0,075 M	0,027	0,005	0,032
H ₂ O	0,145	0,037	0,182
NaCN			
0,02 M	0,190	0,031	0,221
0,0001 M	0,228	0,064	0,292

подвергались действию света в течение 6 час. Анализы листьев на содержание хлорофилла и активность цитохромоксидазы проводились после первой и второй экспозиции на свету. Одна часть проб получала красный свет (λ 620—680 м μ), другая часть синий (λ 420—480 м μ). Интенсивность освещения была в обоих вариантах одинаковой; она составляла $\sim 5 \cdot 10^3$ эрг/см 2 ·сек.

Таблица 2

Влияние монооксида углерода на содержание хлорофилла
(в мг на 100 г сырого веса листьев)

Варианты и условия опыта	Хлорофилл а		Хлорофилл b		Сумма хлорофиллов а + b	
	1-й день	2-й день	1-й день	2-й день	1-й день	2-й день
Контроль						
красный свет	2,18	7,11	0,62	1,78	2,80	8,89
синий свет	2,67	7,78	1,04	1,86	3,71	9,64
Обработ. СО						
красный свет	1,10	5,29	0,19	1,48	1,29	6,77
синий свет	2,45	7,31	0,44	1,98	2,89	9,29

В табл. 2 приводятся результаты одного из опытов (все опыты дали сходные результаты), характеризующие содержание хлорофилла у растений, подвергавшихся действию СО. Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о резко угнетающем действии монооксида углерода на синтез хлорофилла. Листья, предварительно обработанные СО, а затем поставленные в нормальные условия аэрации, восстанавливают свою способность синтезировать зеленые пигменты; причем осуществляют эту функцию более эффективно те листья, которые получали свет коротковолновой части спектра. Указанные факты могут явиться доводом в пользу участия в изучаемом процессе цитохромоксидазы, так как известно, что только этот фермент фотообратимо ингибируется монооксидом углерода. Проведенные нами определения показали, что в листьях, обработанных СО, активность цитохромоксидазы действительно снижается.

В качестве примера можно привести опыт, схема которого совпадает с описанной выше, за исключением того, что для освещения растений здесь использовался белый свет. В этом случае снижение активности цитохромоксидазы по сравнению с контролем достигало 25—30%. Так, если в контроле активность цитохромоксидазы, выраженная в единицах плотности, составляла 0,177, то в варианте, где растения были обработаны СО, только 0,135; после 6-часового экспонирования тех же растений на свету в атмосфере, не содержащей СО, контрольные и обработанные монооксидом углерода растения обладали почти одинаковой цитохромоксидазной активностью (0,484 и 0,461).

Сравнительно небольшой процент инактивации фермента несомненно обусловлен фотообратимостью реакции. Однако экспонирование растений на свету в атмосфере СО позволяет все же в достаточной степени отчетливо наблюдать образование энзиматически неактивного соединения монооксида углерода с ферментом.

Дальнейшие доказательства участия цитохромоксидазы в процессе биосинтеза хлорофилла были получены в опытах с малоновой кислотой. Последняя, как известно, является ингибитором специфической дегидразы янтарной кислоты (сукциндегидразы); превращения же янтарной кислоты представляют собою одно из неотъемлемых звеньев цитохромной системы.

Наши опыты показали, что инфильтрация в этиолированные проростки пшеницы малоновой кислоты подавляет их способность синтезировать хлорофилл.

филл. Противоположный эффект вызывала инфильтрация янтарной кислоты. Установлено также, что, будучи введена в листья совместно с малоновой кислотой, янтарная кислота устраняет вызываемое последней ингибирование процессов зеленения.

Таблица 3

Значение сукциндегидразы для биосинтеза хлорофиллов
(хлорофилл в мг на 100 г сырого веса листьев)

Варианты	Хлорофилл а	Хлорофилл б	Сумма хлорофиллов а + б
H ₂ O	14,45	3,72	18,17
Малоновая кисл. 0,01 M	11,05	2,96	14,01
Янтарная кисл. 0,01 M	18,94	4,86	23,80
Малоновая + янтарная кисл.	17,21	4,46	21,67

Один из типичных опытов приведен в табл. 3.

При анализе цифр, приведенных в табл. 3, мы также получаем прямые указания на связь отдельных звеньев цитохромной системы с процессами биосинтеза зеленых пигментов.

Результаты изложенных здесь наблюдений позволяют предполагать, что процесс биосинтеза хлорофилла тесно связан с деятельностью фермента Ферментной группы — цитохромоксидазы.

Установлено, что в результате воздействия на ткань листьев специфическими ядами, ингибирующими отдельные звенья цитохромной системы, процессы биосинтеза хлорофилла подавляются. Устранение тем или иным путем влияния ферментных ядов позволяет восстановить в этих тканях нормальный ход биосинтеза зеленых пигментов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. R. K r a l l, *Physiol. Plant.*, 8, 4 (1955). ² C. S. J o s u m, *Am. J. Bot.*, 33, № 10 (1946). ³ Б. А. Р у б и н, И. А. Ч е р н а в и н а, А. В. М и х е е в а, *ДАН*, 105, № 5 (1955).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Г. Н. ХАЖИНСКАЯ
**ДЕЙСТВИЕ ПОВЫШЕННЫХ ДОЗИРОВОК ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ
НА ФЛОТАЦИЮ ПИРРОТИНА И СФАЛЕРИТА**

Сфалерит и пирротин относятся к наиболее трудно флотируемым сульфидам. По данным литературы (^{1,2}) сфалерит не флотируется низшими сульфидными гидрильными собирателями, но может быть сфлотирован ксантогенатами с C_3 и выше. В кислых пульпах цинковая обманка может флотироваться жирными кислотами, при более высоких значениях pH извлечение минерала в пенный продукт снижается. Повышение температуры улучшает флотированность минерала.

В литературе почти не имеется данных о флотации пирротина. Известно (¹), что сульфиды железа легко флотируются жирными кислотами, особенно в кислых пульпах, и высшими ксантогенатами в кислых, нейтральных и слабощелочных пульпах.

Применение низших ксантогенатов и дитиофосфатов дает малоудовлетворительные результаты, делающие необходимым применение активаторов.

Флотация пирротина представляет интерес для металлургии, главным образом в том случае, когда с ним ассоциирован сульфидный никель, так как раздельная флотация сульфидов никеля и железа (пирротина) не дает удовлетворительных результатов: по-видимому, никель и железо образуют твердый раствор (³). Нами исследовалось действие повышенных дозировок пенообразователя на флотацию пирротина и цинковой обманки.

Опыты были проведены с темной, железистой цинковой обманкой, активированной сернистой медью, в нейтральной среде и с никельсодержащим пирротином в нейтральной и щелочной (содовой) среде.

Флотация проводилась в машине механического типа; собирателем служил бутиловый ксантогенат с радиоактивной серой S^{35} ; расход его составлял для цинковой обманки 100 г/т, для пирротина 150 г/т. Пенообразователями служили для цинковой обманки этиловый спирт, минское масло, соевое очищенное масло; для пирротина был испытан более дешевый реагент — алкиларилсульфонат натрия (ДС — детергент советский). Расход вспенивателей при флотации цинковой обманки изменялся от 30 до 745 г/т, при флотации пирротина от 75 до 2300 г/т (рекомендуемый (⁴) расход ДС при флотации руд несколько выше, чем расход соснового масла и равен 200—250 г/т).

Исследовано влияние различных дозировок пенообразователя при флотации сульфидов как при введении в пульпу собирателя, так и без него. Флотация сфалерита проводилась на синтетических смесях сфалерита и кварца, соотношение минералов в смеси равнялось 1 : 1. Вначале исследовалась флотация цинковой обманки с минским маслом без добавления собирателя. Исследование показало, что в пену переходит до 60% минерала (рис. 1), оптимальным количеством масла является 180 г/т.

Флотация цинковой обманки с очищенным сосновым маслом показала, что собирательная способность этого масла несколько ниже, чем минского. Наибольшее извлечение минерала в пенный продукт составляет 48% при расходе пенообразователя 380 г/т (рис. 1).

Этиловый спирт, даже при больших дозировках (745 г/т), почти не обладает собирательными свойствами по отношению к цинковой обманке (рис. 1).

Флотация минерала с бутиловым ксантогенатом (100 г/т) и минским маслом показала, что увеличение количества вводимого в пульпу масла значительно повышает извлечение цинковой обманки в пенный продукт. Так, при дозировке минского масла 280 г/т и бутилового ксантогената 100 г/т можно перевести в пену 85% минерала (рис. 1), в то время как при обычно применяемом в практике дозировании (30 г/т) расходе пенообразователя пену переходит лишь 52% сфалерита.

Увеличение дозировки пенообразователя при 300 г/т несколько снижает извлечение, при высоких расходах масла (500—1000 г/т) флотиримость падает на 15—20% отив максимального.

Применение в опытах бутилового ксантогената с S^{35} позволило отметить, что увеличение дозировки минского масла практически весьма мало сказывается на изменении извлечения минералом. Полученные результаты показывают, что, хотя в отдельных случаях индивидуального применения в определенных дозировках реагенты обладают собирательными свойствами по отношению к цинковой обманке, при совместном применении ксантогената и повышенных дозировок масла в пенный продукт извлекается значительно больше минерала. В опытах флотации пирротина была сделана попытка заменить дорогостоящее минское масло реагентом ДС, в 15 раз более дешевым. Кроме того, алкиларилсульфонаты получают из продукта переработки нефти и хорошо растворимы в воде.

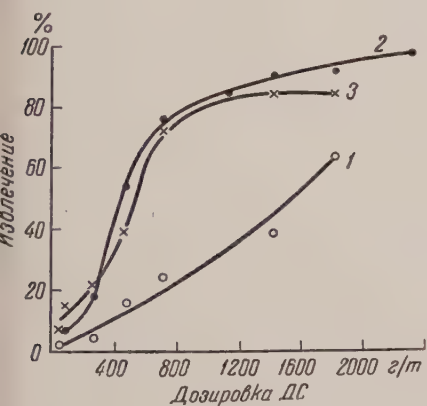


Рис. 2. Влияние дозировки ДС на флотацию пирротина: 1 — без бутилового ксантогената в нейтральной среде, 2 — с бутиловым ксантогенатом (150 г/т) при естественном pH пульпы, 3 — с бутиловым ксантогенатом (150 г/т) в содовой среде

пенный продукт до 98% пирротина (рис. 2) при расходе ДС 2300 г/т. Улучшение извлечения в случае применения повышенных количеств ДС отмечено нами и при флотации никельсодержащей пирротиновой руды.

При небольших расходах ДС (до 200 г/т) лучшие результаты получены в содовой среде (рис. 2), в случае больших дозировок флотация успешнее проходит при естественном pH пульпы.

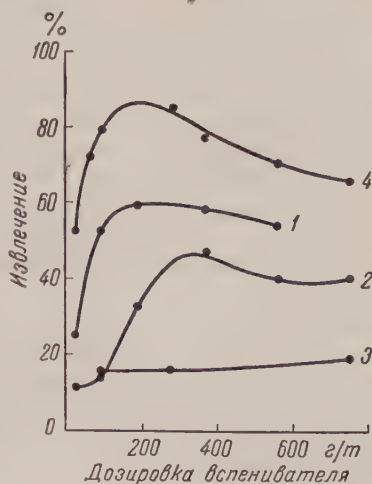


Рис. 1. Влияние дозировки пенообразователя на флотиримость неактивированной $CuSO_4$ цинковой обманки: 1 — минское масло, 2 — соновое масло, 3 — этиловый спирт, 4 — бутиловый ксантогенат 100 г/т и минское масло

Флотация проводилась как при естественном pH пульпы (pH 6,8), так и в содовой среде (pH 10,05), что отвечает условиям флотации никелево-пирротиновых руд.

При флотации пирротина только с одним пенообразователем увеличение дозировки ДС вызывает непрерывный рост извлечения минерала в пену, максимальное извлечение составило 64% (рис. 2) при расходе ДС 1800 г/т. Следовательно, при повышенных дозировках ДС обладает по отношению к пирротину коллектирующей способностью.

Совместное применение бутилового ксантогената (150 г/т) и повышенных дозировок ДС в случае флотации пирротина при естественном pH пульпы позволяет перевести в

Улучшение флотационных показателей при использовании повышенных дозировок пенообразователя делает ненужным применение активации соды при флотации пирротина с ксантогенатами низших спиртов. Использование в качестве собирателя бутилового ксантогената с меченой серой S^3 показало, что увеличение дозировки ДС вызывает некоторое снижение адсорбции ксантогената пирротином. Последнее, по-видимому, вызвано тем, что примененный в больших количествах ДС, обладая по отношению к пирротину коллектирующими свойствами, адсорбируется на поверхности минерала и вытесняет ксантогенат с поверхности сульфида.

Таким образом, примененные пенообразователи для флотации сфалерита и пирротина с сульфгидрильным собирателем обладают при повышенных дозировках коллектирующими свойствами. Лучшие результаты флотации значительно превышающие результаты, получаемые при обычных расходах пенообразователей, получены при совместном применении бутилового ксантогената и повышенных количеств пенообразователей, что, вероятно, объясняется дополнительным совместным действием пенообразователя и собирателя, содействующим повышению извлечения минерала в пенный продукт. Высказанное предположение находится в согласии с результатами работ Лея и Шульмана⁽⁵⁾.

Институт горного дела
Академии наук СССР

Поступило
17 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. F. Taggart, Handbook of Mineral Dressing, N. Y., 1945. ² A. M. Gaudin, Principles of Mineral Dressing, N. Y., 1939. ³ А. Г. Фетехтин, Курс минералогии, М., 1956. ⁴ И. Н. Плаксин, А. М. Ожолович, Е. Л. Раухваргер, В. В. Шихова-Негинская, Тр. Инст. горн. дела, 3 (1956). ⁵ J. Leja, J. H. Schulman, Trans. Am. Inst. Mining and Metallurg. Eng., 199 (1954).

ГЕОЛОГИЯ

М. И. ГРАЙЗЕР

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ РАСЧЛЕНЕНИЕ
НИЖНЕКАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МИНУСИНСКИХ
ВПАДИН

(Представлено академиком С. И. Мироновым 22 XII 1956)

Отложения нижнего карбона Минусинских впадин долгое время остались почти не изученными. Первое дробное их расчленение, получившее широкое распространение среди минусинских геологов, принадлежит В. Тыжнову и О. В. Тыжновой⁽³⁾. С некоторыми изменениями номенклатурного характера, внесенными в нее в 1949 г. Н. А. Беляковым и С. Мелешенко, эта схема показана на рис. 1.

Слабая обоснованность этой стратиграфической схемы явилась причиной весьма серьезных ошибок, допускавшихся при геологическом картировании.

Работами Союзной геолого-поисковой конторы Министерства нефтяной промышленности СССР схема Тыжновых была существенно уточнена и исправлена.

Доугленосные нижнекаменноугольные отложения представлены пилластическими породами — туфами, туффитами и туфопесчаниками, чередующимися с нормально осадочными образованиями, главным образом чаниками и известняками. Пепловая структура туфогенных образований в большей или меньшей мере изменена такими вторичными процессами, как окислительная, кремнеобразование, альбитизация и окварцевание. Различная степень измененности пеплового материала и преимущественное влияние того или иного из указанных процессов является причиной большого разнообразия пирокластов.

Значительным разнообразием также характеризуются нормально-осадочные породы.

Из палеонтологических остатков наиболее широко представлена ископаемая флора. По составу резко отличаются комплексы флор быстринской — алтайской свит, с одной стороны, и самохвальской и вышележащих свит, с другой. Если нижний комплекс включает в себя как, несомненно, каменноугольные формы, так и типично девонские и характеризует турнейский ярус, то верхний состоит почти исключительно из одних нижнекаменноугольных форм, преимущественно визейских форм.

В Минусинском нижнем карбоне известна и фауна. Шире всего и чаще всего встречаются рыбные остатки, приуроченные к быстринской и надалтайской свитам. Из этих же свит были определены брахиоподы и остракоды. Быстринской свите, кроме того, встречены пелециподы и филлиподы. Вся фауна располагается в определенных частях разреза турнейского яруса, что позволяет выделить в нем несколько хорошо прослеживающихся биостратиграфических горизонтов, а также дает возможность более надежно обосновать границу между девоном и карбоном⁽²⁾.

Флора и фауна, а также проведенное нами сопоставление минусинского нижнего карбона с кузбасским позволили выделить в Минусинской впадине турнейский и визейский ярусы. Граница между ними проводится по подошве самохвальской свиты.

Ниже приводится разработанная нами при участии И. С. Боровских схема стратиграфического расчленения доугленосного нижнего карбона, ее сопоставление со схемой А. В. Тыжнова и О. В. Тыжновой (рис. 1)

Очень важным моментом, существенно изменившим стратиграфическую схему, является выяснение ошибочности выделения так называемой чейской толщи (свиты). В 1955 г. автором, путем детального сопоставления разреза южного крыла комарковской синклинали с северным (правый берег р. Енисей, ниже г. Минусинска, рис. 2), а также и с другими опорными разрезами Южно-Минусинской впадины, было установлено, что стратотип чейской толщи (р. Енисей, непосредственно выше рч. Сухая Чей), вследствие имеющихся здесь крупных (амплитуда ок. 500 м) дизъюнктивных нарушений

А				Б			
Отдел	Ярус	Свита		Толща	Свита	Отдел	
C_1^{1b}	Р	Угленосные отложения		Угленосные отложения		Нижн. пермь	
Нижний карбон	Визейский	Подсиньская		Подсиньская		Минусинская	Нижний карбон
		Байновская		Тагарская			
		Согринская		Комарковская			
		Комарковская		Чейская			
		Саломенская		Кривинская			
		Кривинская					
	Турнейский	Самохвальская		Самохвальская			
		Надальтайская		Надальтайская			
		Алтайская		Алтайская			
		Быстрианская		Быстрианская			
Верхний девон				Верхний девон			

Рис. 1. Стратиграфическая схема нижнего карбона Минусинских впадин: А — предлагаемая схема, Б — по А. В. Тыжнову и О. В. Тыжновой (с изменениями Н. А. Белякова и В. С. Мелещенко)

повторяет вышележащую тагарскую толщу А. В. Тыжнова (или согринскую и байновскую свиты нашей схемы).

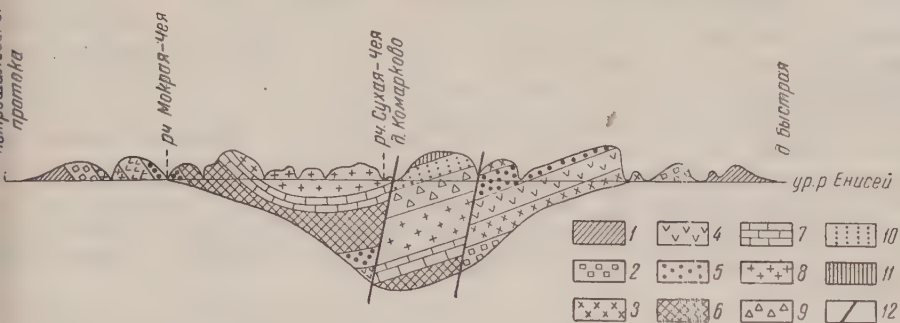
Правильная корреляция опорных разрезов не только уточнила стратиграфическую схему, но и значительно упростила и конкретизировала литологическую характеристику почти всех ее подразделений, четко выявив особенности каждого из них. Так, например, было установлено, что тагарская толща во всех без исключения районах своего развития представлена в нижней части (мощность до 150 м и более) почти исключительно туфами и туфитами, а в верхней (мощность до 245 м) — главным образом грубообломочными породами. Именно это обстоятельство и послужило основанием для выделения двух самостоятельных свит — согринской и байновской.

Вновь выделенная соломенская свита (мощность до 80 м) представлена весьма характерными сильно окремненными и с красным халцедоном и вестняками, которым подчинены зеленые и коричнево-красные туфы и туфиты. Она занимает вполне определенное положение в разрезе, литологически четко обособляясь от подстилающих и покрывающих ее красноцветных оглождений кривинской и комарковской свит. Для всех остальных свит нашей схемы мы сочли возможным сохранить старые наименования, поскольку они выделяются примерно в тех же объемах, в которых они фигурировали в качестве толщ в схеме А. В. Тыжнова. Однако уместно еще раз подчеркнуть, что литологическая и палеонтологическая характеристика одноименных единиц претерпела весьма существенные изменения.

Ниже дается очень краткая характеристика выделенных свит.

Быстрианская свита — C_1^{1b} (стратотип расположен на правом берегу р. Енисей около д. Быстрой). Сложена серыми обычно с желтоватыми

ке с зеленоватым оттенком туфами, туффитами, песчаниками и доломи-
ти. В основании свиты часто встречаются конгломераты и гравелиты.
дразделяется на три пачки (снизу): доломитово-известняковую, пачку
ко-слоистых туфов и туффитов и песчаниково-туфогенную. В средней



2. Схематический профиль правого берега р. Енисей между д. Быстрой и Потрошилов-
протокой. 1 — тубинская свита — D^2_8 . Нижний карбон: 2 — быстринская свита,
алтайская свита, 4 — надалтайская свита, 5 — самохвальская свита, 6 — кривинская
та, 7 — соломенская свита, 8 — комарковская свита, 9 — согринская свита, 10 — бай-
новская свита, 11 — подсиньская свита, 12 — разрывы

ке встречается большое количество чешуи и костей рыб *Acanthodes lo-*
ini Rohon, *Girolepidotus schmidtii* Rohon, *Ganolepis gracilis* Woodw. Очень
ко встречаются также *Strepsodus siberiacus* Chab и *Rhizodopsis* sp.

В верхней пачке быстринской свиты была отобрана фауна брахиопод
Schellwienella sibirica Sok.), пелеципод (*Amnigenia catskillensis* Van. и др.),
5 (*Strepsodus siberiacus* Chab., *Rhizodopsis savenkovi* Obr. и *Platysomus*
), остракод (*Astarte socialis* Eichw., *Carbonita* sp. и др.) и филлопод (*As-*
siella sibirica Novoj.).

В этой же пачке встречается флора.

Фауна рыб и брахиопод указывает на нижнекарбонный возраст быстрин-
й свиты (¹). Пелециподы (по Б. В. Наливкину) характеризуют самые верхи
она. Упомянутые остракоды встречаются как в девоне, так и в карбоне.
Мощность свиты меняется от нескольких метров до 375 м.

А л т а й с к а я с в и т а — C_1^{alt} (стратотип: левый берег р. Енисей,
ло д. Алтай). Представлена коричнево-красными и лиловато-красными,
слоями желто-серыми, пепловыми, в различной степени окремнелыми
ами и туффитами, содержащими подчиненные прослои и пачки резко поли-
товых, иногда с глауконитом, песчаников. Мощность свиты 60—180 м.

Надалтайская свита — C_1^{ind} (стратотип: левый берег р. Енисей
кду д. д. Караульная и Борки). Сложена в основном серыми, реже —
ичневато-и зеленовато-серыми окремнелыми цеолитизированными, оквар-
анными и хлоритизированными туфами и туффитами, а также известня-
и, обычно окремнелыми и с прожилками халцедона, и песчаниками пре-
шественно кварц полевошпатного состава. В известняках надалтайской
ты обнаружены фауна брахиопод *Schellwienella* sp., *Schuchertella* sp.,
ракод *Tulenia* (?) *minusinskensis* sp. Tschig., T. sp., *Carbonita* sp., *Lichwi-*
ae sp., *Paraporchites* sp., *Bairdia* sp., и рыб — *Strepsodus siberiacus*
b.

По мнению В. А. Назаровой-Чижовой такой родовой состав и облик остра-
овой фауны, при сопоставлении с центральными районами Союза, ближе
о напоминает фауну чернышинского или упинского горизонтов турне.
Мощность свиты меняется от 20 м до 190 м.

Такое исключительно резкое колебание мощности надалтайской свиты,
можно, является результатом размыва, предшествовавшего отложению
ележащей самохвальской свиты, которой мы начинаем визейский ярус.

Самохвальская свита — C_1^{2sm} (стратотип: правый берег р. Абакан, приблизительно в 5 км выше с. Изыхские Копи). Представлена чередованием зеленых, а в верхней части — прослоями коричневых, главным образом пепловых хлоритизированных туфов и туффитов, а также полимиктовых, обычно туфогенных, песчаников с подчиненными прослоями известняка. В основании свиты обычно залегают конгломераты, мощность которых достигает 5 м и более. Для свиты характерна флора *Filicites oquensis* Schmalh., *Lepidodendron veltheimianum* Sterub., *L. Wilkianum* Heer., *Cyclodonta* *Kiltorkense* Naught (определения И. Шмальгаузена), *Knorria imbricata* Sterub., *Angarodendron* cf. *Obrutschewii* Zal., *Bothrodendron* sp., *Stigmara* sp. *Pteridorhachis* sp., (определения А. Н. Криштофовича), *Sigillaria* sp. (определения Е. Ф. Чирковой).

Как уже указывалось выше, самохвальская флора резко отличается от флоры нижележащих свит и по своему составу ближе всего характеризует визейский ярус.

Кривинская свита — C_1^{2kr} (стратотип: правый берег р. Енисей в 4 км ниже с. Кривинское). Сложена преимущественно красно-коричневыми туфами, реже — туффитами с подчиненными прослоями известняков. Очень редко встречается флора.

Соломенная свита — C_1^{2sl} (стратотип: правый берег р. Абакан, рч. Бея, в 3 км ниже с. Соломенный Стан). Представлена серыми, коричнево-серыми прослоями, сильно окремнелыми, с крупными стяжениями халцедона, известняками и подчиненными прослоями зеленых и коричнево-красных туфов и туффитов. Мощность свиты — 50—80 м.

Комарковская свита — C_1^{2km} (стратотип: правый берег р. Енисей, около д. Комарково). Сложена лилово- и коричнево-красными (прослоями и пачками — зелеными), преимущественно пепловыми туфами и туффитами с подчиненными прослоями известняков и редко — песчаников. Мощность свиты 50—280 м.

Согринская свита — C_1^{2sg} (стратотип: остров Тагарский на р. Енисее между г. Минусинском и д. Подсиняя). Представлена зелеными прослоями желтовато-зелеными, реже — красно-коричневыми пепловыми хлоритизированными и в различной степени окремнелыми туфами с подчиненными прослоями туффитов. Иногда встречаются линзообразные прослои известняка. Наблюдаются многочисленные и хорошей сохранности отпечатки растений. Мощность свиты 80—150 м и более.

Байновская свита — C_1^{2bn} (стратотип: остров Тагарский на р. Енисее). Сложена зеленовато-серыми, реже зелеными и розовыми полимиктовыми мелко-, средне- и крупнозернистыми, часто разнозернистыми косо слоистыми песчаниками, а также гравелитами и конгломератами. В нижней части встречаются редкие и маломощные прослои туфов и туффитов. Мощность свиты 80—245 м.

Подсиньская свита — C_1^{2pd} (стратотип: правый берег р. Абакан, выше с. Изыхские Копи). Представлена зеленовато-серыми, серыми, зелеными, пепловыми, иногда слюдистыми туфами и туффитами с подчиненными прослоями песчаников. В низах свиты встречаются единичные прослои известняка, в верхах — редкие прослои углистых сланцев. Мощность свиты 120—130 м и более.

Союзная геологопоисковая контора
Министерства нефтяной промышленности СССР

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Р. Ананьев, Атлас руководящих форм ископаемых фауны и флоры Западной Сибири, 2, 1955. ² М. И. Грайзер, Д. В. Обручев, А. Н. Соколовская, ДАН, 98, № 5 (1954). ³ О. В. Тыжнова, А. В. Тыжнов, Вестн. Зап. Сиб. Гео. Упр., в. 4—5 (1944).

М. М. ГРАЧЕВСКИЙ

**К ВОПРОСУ О ВОЗРАСТЕ И СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ
ОБЪЕМЕ НИЖНЕКАМЕННОУГОЛЬНОЙ ТЕРРИГЕННОЙ
ТОЛЩИ КУЙБЫШЕВСКОГО ЗАВОЛЖЬЯ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 I 1957)

На востоке Русской платформы разведочным бурением выявлена в нижнем карбоне терригенная толща мощностью до 400 м, залегающая между турнейскими известняками и известняками тульского горизонта. Зона большой мощности терригенной толщи, получившая по предложению В. М. Познера ⁽¹⁾ название Камско-Кинельской впадины, прослеживается в пределах Куйбышевской области от Горького Оврага и Малиновки через Муханово до Дмитриевки и Михайловки. Продолжение этой зоны намечается в Чкаловской области между Пилюгинской и Бузулукской опорными скважинами. В связи с доказанной нефтеносностью нижнекаменноугольной терригенной толщи уточнение стратиграфии ее имеет большое значение для правильной ориентировки поискового бурения.

До недавнего времени терригенную толщу относили к угленосному (сталиногорскому) горизонту ⁽²⁾, а некоторые геологи — и к нижней части тульского горизонта. Иначе говоря, ее объем примерно ограничивался яснополянским подъярусом унифицированной схемы стратиграфии карбона ⁽³⁾. Граница между турнейским и визейским ярусами проводилась в основании терригенной толщи по контакту с подстилающими известняками.

В настоящее время получила широкое распространение точка зрения, согласно которой нижняя граница визейского яруса проводится внутри терригенной толщи. При этом основную по мощности часть ее — около 300 м в 400 м полной мощности Мухановского разреза — относят к кизеловскому горизонту турнейского яруса, принимая во внимание сходство комплекса спор и фауны брахиопод с таковыми из кизеловского известняка Урала. В этом случае стратиграфический объем угленосного горизонта ограничивается только первым пластом песчаников Мухановского месторождения. Татарии большую часть мощной терригенной толщи также относят к турнейскому ярусу ⁽⁴⁾.

В терригенной толще Камско-Кинельской впадины В. М. Познером ⁽¹⁾ выделяются снизу вверх: 1) раковская толща, 2) нижнемалиновские слои, 3) верхнемалиновские слои, 4) яснополянский подъярус с комплексом спор сталиногорского и тульского горизонтов. Состав спор и фауна из трех нижних подразделений известны из кизеловского известняка р. Косьвы (Урал).

Вопрос о границе между турнейским и визейским ярусами в Заволжье тесно связан с проведением этой границы на Урале и с уточнением возраста кизеловского известняка. Изучение нижнекаменноугольной фауны фораминифер Западного склона Урала позволило Н. П. Малаховой ^(5,6) расчленить кизеловские известняки на два горизонта: нижний — чикманский — и верхний — луньевский — и провести границу между турнейским и визейским ярусами в основании луньевского горизонта по резкому обновлению фауны. Луньевским горизонтом начинается новый, визейский этап развития фауны фораминифер ⁽⁷⁾.

Луньевский горизонт соответствует, по Н. П. Малаховой, слоям с *Productus sublaevis* или коралловой подзоне S_2 Зап. Европы.

Особенностью слоёв с *Pr. sublaevis*, по выражению Д. В. Наливкина, является резкая «вспышка» видообразования⁽⁸⁾ и существенное обновление всех основных групп фауны (брахиоподы, кораллы, гониатиты, фораминиферы и, вероятно, остракоды), что, очевидно, определялось повсеместным изменением экологической и фациальной обстановки в результате оживления тектонических движений и начала поднятий на большой территории⁽⁹⁾.

Поэтому в данном случае проведение стратиграфической границы по появлению новых форм является единственно верным. Следовательно, нижнюю границу визейского яруса будет правильно проводить в основании слоёв с *Pr. sublaevis*, как это делают в Зап. Европе Воган⁽¹⁰⁾ и Делепин⁽¹¹⁾, в СССР — А. П. Ротай⁽¹²⁾, Л. С. Либрович⁽¹³⁾, Н. П. Малахова⁽⁵⁻⁷⁾, Д. Е. Айзенберг и Н. Е. Бражникова⁽⁹⁾.

Ознакомление с фактическим материалом по Куйбышевскому Заволжью и привлечение новых сведений по окружающим районам позволяют прийти к следующим представлениям.

«Кизеловские» известняки Русской платформы, судя по фауне фораминифер, равно как и разрез кизеловского известняка р. Косьвы на Урале, изученный О. А. Липиной⁽¹⁴⁾, соответствуют чикманскому горизонту Урала, зоне S_1d Донбасса и, очевидно, верхней части подзоны S_1 Бристольского разреза Англии, т. е. относятся к верхнему турне. В Камско-Кинельской впадине в кизеловских известняках известны все четыре фораминиферовые пакки О. А. Липиной⁽¹⁾. Переход к вышележащей терригенной толще быстрый, но постепенный, без перерыва. Вне впадины развиты только нижние фораминиферовые пакки⁽¹⁴⁾, соответствующие икцигольскому слою В. М. Познера⁽¹⁾. Верхние пакки здесь, по всей вероятности, размыты.

Базальным членом терригенной толщи Куйбышевского Заволжья являются нижнемалиновские слои В. М. Познера, представленные сланцеватыми глинами с обильной фауной цефалопод, а также остракод. «Цефалоподовые» глины прослежены нами в основании терригенной толщи на Малиновской Радаевской, Горькоовражной, Больше-Раковской, Мухановской, Дмитриевской, Михайловской, Городецкой и Яблоневской площадях.

Опубликованные данные по определению цефалопод нижнемалиновской толщи⁽¹⁾ свидетельствуют о соответствии нижнемалиновских слоев коралловой подзоне S_2 Англо-Бельгийского бассейна или слоям с *Pr. sublaevis*. Это обстоятельство, вместе с установленным фактом согласного залегания нижнемалиновских глин на известняках чикманского возраста, позволяет сопоставить нижнемалиновские слои с луньевским горизонтом Урала и зоной S_1a Донбасса. Вне Камско-Кинельской впадины на платформе им отвечает перерыв⁽²⁾. Аналоги луньевского горизонта на платформе представлены глинистой фацией, неблагоприятной для развития фораминифер, карбонатная фация неизвестна.

Таким образом, граница между турнейским и визейским ярусами в Куйбышевском Заволжье устанавливается по смене карбонатных пород терригенными. Интересно, что аналогичная картина имеет место в Карагандинском бассейне (Сев. Казахстан), где, по данным Л. П. Монаховой, майкудукские известняки турнейского яруса без перерыва сменяются терригенными кремнисто-глинистыми породами теректинских слоев с гониатитами нижневизейского возраста⁽¹⁵⁾.

Поскольку базальный член терригенной толщи Куйбышевского Заволжья имеет визейский возраст — вся терригенная толща относится к визейскому ярусу. Соотношение верхнемалиновских слоев с луньевским горизонтом и нижнемалиновскими слоями должно быть уточнено. Однако несомненно, что верхнемалиновские слои древнее сталингорского горизонта яснополянского

кого подъяруса, выделенного в Подмосковном бассейне, где на границе урне и визе определенно доказан перерыв.

Малиновские слои, возможно, было бы целесообразно выделить в самостоятельный подъярус в составе визейского яруса.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Познер, ДАН, 104, № 6 (1955). ² М. И. Фадеев, Уч. зап. Казанск. ун-та, 115, кн. 10 (1955). ³ Решения Всесоюзного совещания по выработке унифицированной схемы стратиграфии каменноугольных отложений Русской платформы и западного склона Урала, 1951. ⁴ М. Л. Килигина, В. И. Крупин и др., Уч. зап. Казанск. ун-та, 115, кн. 10 (1955). ⁵ Н. П. Малахова, ДАН, 97, № 6 (1954). ⁶ Н. П. Малахова, Тр. горно-геол. Инст. УФАН, 24, № 3, 72 (1956). ⁷ Н. П. Малахова, ДАН, 106, № 6 (1956). ⁸ Д. В. Наливкин, Матер. ВСЕГЕИ, Палеонтол. и стратигр., 5 (1948). ⁹ Д. Е. Лйзенберг, Н. Е. Бражникова, ДАН, 108, № 4 (1956). ¹⁰ A. Vaughan, Quart. J., 71 (1915). ¹¹ G. Delepine, Mém. du Mus. R. d'Histoire naturelle de Belgique, № 91 (1940). ¹² А. П. Ротай, Тр. ЦНИГРИ, 102 (1938). ¹³ Л. С. Пибровиц, Тр. ЦНИГРИ, 81 (1936). ¹⁴ О. А. Липина, Тр. ИГН АН СССР, 163, геол. сер., № 70 (1955). ¹⁵ Л. П. Монахова, Тр. лабор. геол. угля АН СССР, в. 3 (1955).

Л. М. ЛЕВИНА

О ДОГДОВСКОМ КОМПЛЕКСЕ БЕЛОРУССИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 30 XII 1956)

Толща осадочных пород, залегающая между кристаллическим основанием и гдовскими слоями нижнего кембрия, именуемая нами «догдовский комплекс» в пределах Белоруссии детально изучена в последние годы Е. П. Брунс и А. С. Махначем.

«Полесский комплекс» Е. П. Брунс и «Древнейший осадочный комплекс» А. С. Махнача распространен в виде полосы северо-восточного простираения, идущей от Орши и Городка на Пинск и далее на Волынь.

По данным указанных исследователей, отложения этого комплекса расчленяются по литологическому признаку на две свиты — оршанскую и пинскую, которые синхроничны по образованию и развиты первая (оршанская) в северной части (от Городка до Минска — Смиловичей), а вторая (пинская) — в южной части Белоруссии (Солон — Лучки — Пинск — Волынь). Стык этих двух фациально отличных толщ имеет место в районе Глуск—Старые Дороги.

Оршанская свита, по данным А. С. Махнача и Е. П. Брунс, сложена кварцевыми песчаниками (от рыхлых до сливных), в то время как пинская свита — песчано-алевритовая и характеризуется полевошпатово-кварцевым составом обломочного материала. Крепкие, сливные разности песчаников оршанской свиты оба исследователя считают аналогами овручских кварцитов.

Исследования, проведенные нами в 1955—1956 гг., привели нас к несколько иным выводам. По нашим представлениям, отложения догдовского комплекса Белоруссии*, сложенные красно- и пестроцветными терригенными, преимущественно песчаными образованиями, по литологическому характеру и минералогическому составу отчетливо расчленяются на три свиты — городокскую, оршанскую и пинскую, которые имеют не фациальное, а самостоятельное стратиграфическое значение.

Наиболее древняя городокская свита (рис. 1) вскрыта в настоящее время только в Городокской скважине, где она представлена довольно плотными мелко-, средне и разно-зернистыми песчаниками розоватого и красновато-фиолетового цвета с зеленовато-серыми пятнами.

По составу песчаники полевошпатово-кварцевые с каолиновым, часто сильно ожелезненным цементом. Кластический материал плохо отсортирован и слабо окатан.

В основании свиты залегают красные и бурые песчанистые глины с прослоями разнозернистых полевошпатово-кварцевых песчаников. Вскрытая мощность их 159 м.

Выделение этой толщи в отдельную свиту основано на резком отличии слагающих ее песчаников от вышележащей оршанской свиты и по внешнему виду (пестроцветные), и по характеру пород (разно-зернистые, плохо отсортированные), и по минералогическому составу (полевошпатово-кварцевые с содержанием 90% SiO_2).

* Г. Х. Дикенштейн относит этот комплекс к нижнему кембрию.

Оршанская свита распространена в северной части Белоруссии в виде полосы северо-восточного простирания, замыкающейся в районе устья—Старые Дороги. Вскрыта в скважинах Орша, Минск, Смиловичи, Городок. В первых трех скважинах залегает на кристаллических породах кембрия, а в Городке—на описанной выше городокской свите (см. рис. 1). Сложена оршанская свита розовыми, местами с сероватым и буроватым оттенком, мелко- и средне-зернистыми, крепкими и слабо сцементированными кварцевыми (содержание SiO_2 96—98%) песчаниками с каолиновым и характерным регенерационным кварцевым цементом. Обломочный материал отличается заметной отсортированностью и окантованностью. Местами (Минск, Смиловичи) в основании свиты наблюдается 12-метровая пачка красных и серых глин и аргиллитов с прослоями мелко-зернистых песчаников, образование которых связано, по-видимому, выветриванием подстилающих кристаллических пород.

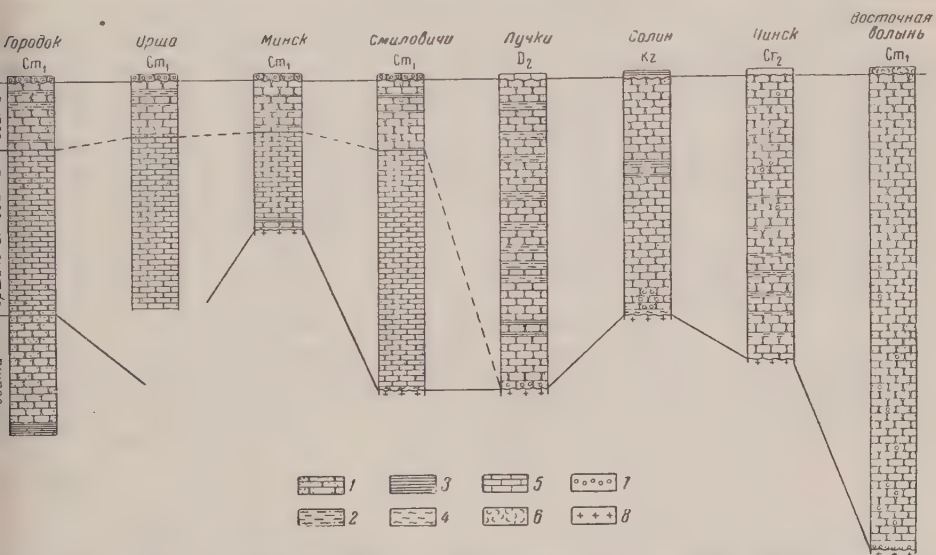


рис. 1. Сопоставление разрезов догдовского комплекса нижнего кембрия Белоруссии и Волини: 1 — песчаники, 2 — алевролиты, 3 — глины, 4 — аргиллиты, 5 — известняки, 6 — эффузивы, 7 — галька, 8 — кристаллические породы

Мощность оршанской свиты 127—320 м. Следует подчеркнуть, что даже самые крепкие разновидности песчаников оршанской свиты и макро- и микроскопически резко отличаются от овручских кварцитов, и потому сопоставлять между собой нет никаких оснований.

Пинская свита, венчающая разрез догдовского комплекса, развита в виде полосы от Орши — Городка на Минск — Пинск — Волянь. В северной части Белоруссии (Городок — Смиловичи) она имеет мощность 70—90 м и залегает на песчаниках оршанской свиты, тогда как в южной части БССР (Лучки — Пинск — Старобин — Волянь) она залегает на кристаллических породах докембрия, и мощность ее достигает 300—500 м. Сложена пинская свита пестрыми—ржаво-бурыми, бурыми, часто фиолетовым оттенком, розово-красными и зеленовато-серыми мелко-зернистыми песчаниками и алевролитами, слабо сцементированными, местами косо- и волнистой слоистостью.

По минералогическому составу породы полевошпатово-кварцевые (содержание SiO_2 60—80%). Цемент глинистый и частично доломитовый. Встречаются включения глинистых галек, обломков кварца и кварцитов. В районе Волини, где пинская свита достигает максимальной мощности, она сложена конгломератовидными разнозернистыми (до грубых) песчаниками.

Характер отложений описываемого комплекса, представленного внизу пестроцветными полевошпатово-кварцевыми (городокская свита), в середине однотонными чисто кварцевыми (оршанская свита) и вверху снова пестроцветными полевошпатово-кварцевыми (пинская свита) песчаниками свидетельствует о ритмичности осадконакопления в эпоху образования догдовского комплекса.

Геологическая история этого времени представляется в виде трех этапов. Первый, соответствующий времени образования городокской свиты, характеризуется повышенным положением всей территории БССР, за исключением северной части ее, где в районе Городка (а, возможно, и Оршан) шло накопление разнородных песчаников аркозового состава.

Второй этап характеризуется расширением области осадконакопления захватившей уже и центральную часть БССР до широты Смиловичей включительно.

Образование чисто кварцевых песчаников оршанской свиты происходило по всей вероятности, за счет разрушения овручских кварцитов, находившихся далеко на юге, почему материал этот, претерпевший значительный перенос, отличается хорошей окатанностью и отсортированностью.

Третий этап характеризуется еще большим расширением области sedimentации вплоть до Волыни. Устойчивое прогибание испытывала только южная часть Белоруссии, где мощность пинской свиты достигает 300-625 м.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 6 (1951). ² А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 3 (1954). ³ А. Я. Стефаненко, А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 1 (1955). ⁴ А. С. Махнач, ДАН, 110, № 5 (1956).

Н. И. ТИХОМИРОВ

**ПЕРМСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В МЕЖДУРЕЧЬЕ КЫРА — ОНОН
(ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 17 I 1957)

Несмотря на широкое распространение в юго-восточном Забайкалье палеозойских отложений, изучение их стратиграфии представляет большие трудности вследствие бедности этих отложений фаунистическими остатками. Отсюда очень затрудняется и разрешение многих вопросов геологического развития этой области, вопросов тектоники, вулканизма и метаморфизма. А эти вопросы геологии Забайкалья существенно важны не только с научной стороны, но и в практическом отношении. Это в первую очередь касается рудных районов, к которым в частности принадлежит район Апперанга — Любовь (междуречье Кыра — Онон на границе с Монголией).

В данном районе палеозойские отложения имеют преобладающее распространение. Однако многочисленные, в том числе и детальные геологические съемки, производившиеся в этом районе на протяжении уже более двух десятилетий, все еще не разрешили основных вопросов стратиграфии палеозоя в связи с почти полным отсутствием фаунистических остатков.

Поэтому единичные случаи находок фауны и флоры приобретают особую ценность, но сведения о них до сих пор нигде не опубликованы. Некоторые геологи, работающие в соседних районах Забайкалья, не признают наличия пермских отложений в этом районе, хотя возможные границы их распространения, по мере геологического изучения этого района, расширяются.

Разрез палеозоя в Кыринско—Ононском районе делится на две части: нижняя представлена серией пород, получившей в последнее время название ононской, а верхняя относится к пермской системе. Отличаются они по составу, по степени метаморфизма и, вероятно, отделены негласием.

Ононская серия представлена в нижней части филлитами и филлитовидными сланцами, чаще всего углистыми, с прослоями зеленых сланцев и сургучных яшм, а в верхней — рассланцованными песчаниками и алевролитами. Среди филлитовидных сланцев изредка встречаются прослои конгломератов и известняков. Суммарная мощность ононской серии составляет 3000—4000 м.

Возраст ононской серии условно датируется от верхнего силура до нижнего карбона по аналогии со сходными отложениями в северо-восточной Монголии, где в них обнаружена фауна силура и девона. Кроме того, по опубликованным данным Е. А. Модзалевской, в верховьях р. Амура имеется фаунистически охарактеризованный непрерывный разрез от верхнего силура до нижнего карбона, представленный рассланцованными алевролитами, углистыми сланцами, филлитами и зелеными сланцами. В сходных геологических образованиях по р. Онону в районе ст. Оловянной и на водоразделе между р. Ононом и Тургино-Харанорской котловиной обнаружена фауна девона и нижнего карбона.

Отложения пермской системы можно разделить на две свиты: 1) свиту кварцитовидных песчаников с прослоями алевролитов, имеющую мощность около 3000 м, и 2) песчаниково-сланцевую свиту, мощность которой близка к 4000 м.

В обеих свитах встречаются прослои мелкогалечных конгломератов.

В районе Хапчеранги впервые выделил пермские отложения В. М. Сергиевский, производивший в 1935 г. геологическое картирование этого района в масштабе 1:50 000. Однако фаунистических остатков им обнаружено не было, и к пермскому возрасту эти отложения были им отнесены предположительно на основании резко несогласного их залегания с вышележащей мезозойской эффузивной свитой.

В 1943 г. С. Н. Коровин на левом склоне пади Талача (правого притока р. Тарбальджея) в пределах распространения верхней пермской свиты обнаружил гальку глинистого сланца, содержащую хорошо сохранившийся отпечаток аммонита, определенный вначале В. Д. Принадой, а затем Л. Д. Кипарисовой как *Xenodiscus (Xenapis) sp. indet.*, имеющий сходство с нижнетриасовыми видами. Однако в 1955 г. В. Е. Руженцев, обрабатывавший в это время коллекцию фауны с хр. Б. Чурки (Д. Восток), наряду с такими же видами определил из этой коллекции явно верхнепермского аммонита из рода *Timorites*. Форма же из Забайкалья, определенная ранее как *Xenodiscus*, как и аналогичная форма с хр. Б. Чурки, по В. Е. Руженцеву относится к верхнепермскому роду *Paraceltites*, который внешне очень похож на *Xenodiscus*, но отличается от него гониатитовой лопастной линией. Таким образом, отложения пади Талача должны быть отнесены к перми, а не к триасу.

В 1956 г. Т. И. Кудиновой передан был автору отпечаток раковины, обнаруженный в районе рудника Тарбальджей среди отложений такого же типа, как и в пади Талача. По мнению палеонтологов Б. К. Лихарева, Ю. Н. Попова и Л. Д. Кипарисовой, это отпечаток последнего оборота очень крупного экземпляра гастроподы. По словам Ю. Н. Попова, такие крупные гастроподы наблюдались им в пермских отложениях Северо-Востока СССР.

В 1955 г. в образце, взятом автором из песчаниково-сланцевых отложений, залегающих на водоразделе падей Данду-Хангарук и правого притока Зун-Хангарук в 2,5 км южнее рудника Любовь, спорово-пыльцевой лабораторией Дальневосточной экспедиции № 2 ВСЕГЕИ обнаружено два пыльцевых зерна *Coniferae* и два зерна *Pinus*. По заключению М. А. Седовой, по облику пыльцевые зерна древние, но не древнее перми.

Все перечисленные находки в общей сложности позволяют сделать заключение о несомненном наличии пермских отложений в междуречье Кыра — Онон.

Необходимо продолжать работы по изучению стратиграфии палеозоя в этом районе, широко применяя, в частности, палинологический анализ осадочных пород.

Сопоставление разреза пермских отложений, охарактеризованных перечисленными выше фаунистическими остатками и пыльцой, с разрезом района хребта Эрмана (правобережье р. Онона) и верховий р. Ингоды позволяет предполагать, что пермские отложения имеют значительно более широкое распространение в этой части Забайкалья, чем это считалось раньше.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
10 I 1957

Б. М. ШТЕМПЕЛЬ

ВОЗРАСТ КОНГЛОМЕРАТОВ МЕТАМОРФИЧЕСКОЙ ТОЛЩИ СРЕДИННОГО ХРЕБТА КАМЧАТКИ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 I 1957)

При производстве геолого-съемочных работ на полуострове Камчатке Б. Макаровым в 1956 г. в средней части Срединного Камчатского хребта собрана небольшая коллекция растительных остатков, переданная ему на определение. Коллекция эта, хотя и содержит только 3 штуфа растительными остатками, представляет большой интерес и имеет исключительно важное значение уже по одному только месту сбора; она проливает свет на возраст отложений, слагающих ядро складчатых сооружений, свита относимых к палеозойским и даже архейским (7—9).

В коллекции были сделаны следующие определения.

Обнажение № 2210, в 20 км от устья, вверху правобережья истоков реки, впадающей в р. Ича слева, примерно в 100 км по прямой линии от устья: *Cephalotaxopsis cf. intermedia* Hollick, *Taxodium* sp., *Glyptostrobus europaeus* Heer, *Phyllites* (cf. *Corylopsis orientales* Borsuk), *Phyllites* sp. Эта коллекция, хотя и малочисленная, позволяет сделать ряд выводов. Судя по полевым данным геологической съемки 1956 г., свита конгломератов с растительными остатками обнажения № 2210 залегает между выходами филлитов с западной стороны и гнейсов — с восточной; геологи Камчатской экспедиции Дальневосточного геологического управления относят ее к верхней компаковской свите архея, а вторые — к свите конгломератовой, подстилающей малкинскую свиту палеозоя.

Конгломератовая свита прослежена на 24—25 км в северо-северо-западном направлении, начиная от их выходов в долине р. Облуковины, примерно 1 км ниже р. Богдановской, почти до долины р. Ича, у которой они преобладают с выходом гранитов. На всем этом 25-километровом простирании их залегание между гнейсами малкинской свиты и филлитами верхней компаковской свиты не изменяется.

Судя по контурам выходов конгломератов, они имеют некрутое падение на восток, что согласуется и с составом галек почти исключительно из филлитов, подобных «архейским», лежащим по западную их сторону.

Следовательно, выводы А. В. Щербакова (9) о залегании конгломератов, выходящих им в вершине р. Облуковины в виде островов среди палеозойских пород, геолого-съемочными работами 1956 г. опровергаются. Опровергаются также его выводы, что эти конгломераты несомненно следует отнести к неогену и даже к плиоцену. Их почти 25-километровое непрерывное простирание и их залегание на всем этом протяжении неизменно между одними и теми же породами служит прекрасным указанием на их постоянное структурное положение в разрезе и на явное залегание их с разрывом в филлитах и, напротив, явное подстилание ими гнейсов. По данным А. В. Щербакова (9) «гнейсы» по долине р. Облуковины имеют отчетливое структурное падение на восток, что также подтверждает их залегание на конгломератах, как это выше уже и отмечалось.

Растительные остатки характеризуются большим количеством побегов *Taxodium*, несколькими обрывками листьев двудольных растений и присут-

ствием побегов *Glyptostrobus europaeus* и *Cephalitaxopsis cf. intermedia*. Последний тождествен одноименным остаткам, приведенным Э. Н. Камчаткой Мурзой из низов Тигильской свиты, найденным несколько севернее райо работ Облуковинской партии в 1956 г. и в то же время напоминает *S. aspinata* Kryshch. et Pr. из угленосной толщи Южного Приморья, относимой нв к верхам нижнего мела ⁽⁴⁾.

Такой состав флоры может указывать только на принадлежность Облуковинских конгломератов к базальным слоям третичного разреза и, следовательно, к низам Тигильской серии эоценового, а скорее всего палеоценового возраста ⁽⁵⁾. Вопрос о том, почему конгломераты с третичной флорой оказались залегающими по разрезу ниже гнейсов, относимых к палеозою, легко разрешается данными геологической съемки. В 1—2 км восточнее выходов конгломератов выходят граниты, являющиеся, вне всякого сомнения, одним из многочисленных выходов одного большого батолита, к апикальной части которого и принадлежат породы, принявшие гнейсовидный характер.

Что это именно так, подтверждают и результаты петрологического изучения пород смежного к югу участка, включающего и верховье р. Облуковины. Описывая результаты своих работ на этом участке, А. В. Щербачев ⁽⁸⁾ в опровержение предположения А. Н. Криштофовича ⁽¹⁾ о палеозойском возрасте пород пишет, что этому противоречит тесная их связь и переход гнейсов в слюдяные сланцы, сланцев — в филлиты, а филлитов, наконец, в филлитоподобные и аспидные сланцы, залегающие среди мезозойских сланцев. К этому соображению мы считаем необходимым прибавить, что все эти метаморфизованные породы, также путем постепенных изменений, должны переходить и в третичные — в соответствии с альпийским возрастом гранитов. Последнее за последние годы все более подтверждается и безусловно является, наконец, общее признание. Следовательно, уже в настоящее время нет никаких оснований сомневаться в третичном возрасте конгломератов, принадлежащих к метаморфическим породам.

Предположение, будто конгломераты залегают островами среди палеогеновых пород, также не имеет под собою почвы. Такое впечатление могло явиться следствием редких маршрутов без боковых отходов. Палеоценовый возраст конгломератов ставит под сомнение, а может быть, и опровергает еще ряд предположений, утвердившихся среди дальневосточных геологов, будто в средней части Срединного хребта третичные отложения представлены только своей верхней частью (может быть даже не полным неогеном) и будто в течение палеогена здесь осадконакопления не было, а происходил размыв и смыв.

Теперь, после установления палеогенового возраста части метаморфических пород, можно и следует упорно настаивать на пересмотре вопроса о распространении палеогеновых угленосных отложений к югу от Круговского месторождения, считавшегося до настоящего времени южной границей угленосности в этом районе. Не исключена возможность, что угленосные палеогеновые отложения продолжают и далее к югу, но не в пределах возвышенностей гористой части Камчатки (где они, может быть, развиты в высокой степени метаморфизованном состоянии), а в равнинной части, где палеогеновые толщи могут залегать под неогеновыми и где поэтому наружить их можно будет только путем глубокого бурения.

Лаборатория геологии угля
Академии наук СССР

Поступило
17 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Криштофович, Геологический обзор стран Дальнего Востока, 1934.
² А. Н. Криштофович, Тр. Дальневост. Геол.-развед. треста, в. 62 (1934).
³ А. Н. Криштофович, Матер. по изуч. Охотско-Колымск. края, сер. 1, в. 5 (1934).
⁴ А. Н. Криштофович, В. Д. Принада, Определитель мезозойской флоры СССР, 1934.
⁵ Л. В. Криштофович, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 23 (1938).
⁶ И. Б. Плешаков, Тр. НГРИ, сер. А, в. 123 (1939).
⁷ А. В. Щербачев, Камчатск. комплексн. экспед. АН СССР 1934—1935 гг., в. 5 (1938).
⁸ А. В. Щербачев, Тр. Камчатск. комплексн. экспед., АН СССР 1936—1937 гг., в. 1 (1938).
⁹ К. Bogdanowitch, Geologische Skizze von Kamtschatka, 1904.

МИНЕРАЛОГИЯ

И. П. ТИХОНЕНКОВ, Е. И. СЕМЕНОВ и М. Е. КАЗАКОВА

ПЕРВАЯ НАХОДКА ЭЛЬПИДИТА В СОЮЗЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 11 I 1957)

Эльпидит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ относится к числу редчайших циркониевых минералов. До последнего времени он был известен лишь в щелочных пегматитах Ю. Гренландии, где был установлен Г. Линдстремом в 1894 г. (3). В СССР эльпидит впервые был обнаружен авторами в 1949 г. в пегматитах Ловозерского массива (Кольский п-ов). Так называемый титаноэльпидит, описанный из пегматитов Хибин А. Н. Лабунцовым в 1926 г. (1), в последующих исследованиях (2) оказался новым минералом — лабунитом $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не имеющим отношения к эльпидиту.

В пегматитах Ловозерского массива эльпидит встречается в виде белых игольчатых-лучистых сростков удлиненно-призматических кристаллов в пучках друз розового альбита. Величина отдельных кристаллов достигает $0,3 \times 0,1$ см. Кристаллы часто бесцветны, прозрачны, обладают шелковистым блеском и отчетливой вертикальной штриховкой на плоскостях спайности. Минерал легко расщепляется на тончайшие иглы. Спайность совершенная, в двух направлениях (по призме). Излом занозистый. Черта белая. Твердость 5. Удельный вес 2,615 (определен гидростатическим взвешиванием).

В Институте кристаллографии АН СССР В. И. Симоновым методом вращения определены размеры элементарной ячейки эльпидита: $a_0 = 7,4$, $b_0 = 14,4$, $c_0 = 7,05$ кХ. $V_0 \approx 752$ кХ³. Количество формульных единиц в элементарной ячейке эльпидита

$$n = \frac{dV}{1,66 M} = \frac{2,615 \cdot 752}{1,66 \cdot 599} = 1,98 \approx 2.$$

Дебаеграмма ловозерского эльпидита приведена в табл. 1. Она вполне идентична дебаеграмме эталонного гренландского эльпидита.

В шлифах эльпидит бесцветен, обладает низкими (серыми и желтыми) дифференционными окрасками первого порядка. Зерна, как правило, синтетически sdвойникованы, вследствие чего минерал весьма похож на альбит, обычно находящийся вместе с ним. От последнего эльпидит отличается главным образом более высоким рельефом и отчетливой спайностью по удлинению кристаллов. Показатели преломления эльпидита:

$$N_g = 1,577, N_m = 1,569, N_p = 1,563.$$

Минерал оптически двуосный, положительный. $2V = +84^\circ$ (среднее измерений). Удлинение отрицательное. В HCl , H_2SO_4 и HNO_3 эльпидит не растворяется. Разлагается он лишь в плавиковой кислоте.

Как известно, в литературе опубликован только один химический анализ

эльпидита из Гренландии, выполненный Линдстремом в 1894 г. Втор анализ (табл. 2) произведен М. Е. Казаковой в 1952 г. из ловозерского териала.

Таблица

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаграммам эльпидита.
(Fe-излучение, $d_h = 57,9$ мм, $d_0 = 0,6$ мм)

№№ п. п.	Эльпидит— Гренландия, Нарсарук		Эльпидит— СССР, Ловозеро		№№ п. п.	Эльпидит— Гренландия, Нарсарук		Эльпидит— СССР, Ловозеро	
	I	d, Å	I	d, Å		I	d, Å	I	d, Å
1	3	6,94	6	6,95	18	7	1,759	8	1,757
2	3	6,55	3	6,457	19	2	1,727	4	1,720
3	2	5,13	6	5,11	20	1	1,685	3	1,684
4	4	4,82	3	4,81	21	7	1,590	8	1,590
5	3	4,14	5	4,11	22	2	1,560	3	1,560
6	2	3,60	5	3,55	23	6	1,492	7	1,484
7	10	3,26	10	3,25	24	5	1,466	6	1,467
8	7	3,12	8	3,10	25	6	1,435	7	1,435
9	5	2,93	8	2,94	26	7	1,352	8	1,352
10	4	2,65	6	2,66	27	2	1,328	3	1,328
11	5	2,52	8	2,54	28	3	1,193	4	1,185
12	5	2,39	7	2,39	29	2	1,174	3	1,186
13	1	2,16	2	2,17	30	5	1,129	7	1,122
14	3	2,09	4	2,09	31	2	1,115	5	1,114
15	4	2,00	5	2,01	32	5	1,089	5	1,088
16	7	1,945	8	1,948	33	4	1,075	4	1,075
17	5	1,827	5	1,825	34	3	1,042	4	1,042

Аналитик Н. Н. Слудская

Спектральным анализом, выполненным Н. В. Лизуновым, в эльпидите дополнительно установлено присутствие гафния, бериллия, стронция, марганца и иттрия (слабые линии).

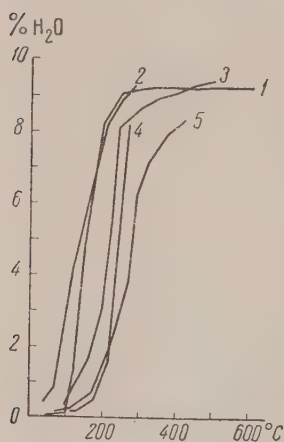


Рис. 1. Кривые обезвоживания эльпидита и катаплеита: 1 — эльпидит (Ловозеро), 2 — эльпидит (данные Замбони (4)), 3 — катаплеит (Хибины), 4 — катаплеит, 5 — Са-катаплеит (данные Замбони (4))

Как показывает сравнение результатов анализов (табл. 2), ловозерский эльпидит почти ничем отличается от гренландского. Формула эльпидита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Характерно довольно высокое содержание ловозерском эльпидите ниобия при почти полном отсутствии титана. Этим еще раз подтверждает возможность изоморфного замещения циркония ниобием.

Кривая обезвоживания эльпидита, полученная О. В. Карповой, приведена на рис. 1. Для сравнения здесь же помещены кривые обезвоживания эльпидита и катаплеита, вычерченные по данным Замбони (4).

Результаты термического анализа, свидетельствующие о выделении воды из минерала в интервале $120-200^\circ$, а также опыты Замбони, выявившие способность обезвоженного эльпидита вновь поглощать воду, говорят о «цеолитном» характере воды в эльпидите. В связи с этим формулу эльпидита правильнее писать так, как предлагает Замбони, т. е. $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ а не $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6$, как иногда указывается в литературе. При этом хорошо видна близость эльпидита к катаплеиту $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Эльпидит в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов встречается

в пегматитах района г.г. Аллуайв и Куфтньюн. На г. Аллуайв эльпидит обнаружен в центральной части четко дифференцированного (зонального) пегматитового горизонта, имеющего протяженность в несколько десятков километров. Это пластовое пегматитовое тело, мощностью до 2 м, имеет пережимов, в которых мощность уменьшается до 0,5—1 м. На участке одного из таких пережимов (верхопр. Аллуайв) в пегматите наблюдаются значительные содержания альбита, вместе с которым ассоциируется ряд минералов, обычно отсутствующих в пегматитах данного района. Боковые зоны пегматитового горизонта сложены микроклин-перидотом, нефелином, арфведсонитом, апатитом, эвдиалитом, рамзаитом, профиллитом и мурманитом.

Альбит, образующий почти мономинеральные участки, расположен ближе к центру горизонта, встречается в виде радиально-лучистых скоплений и друз. Среди альбита, который характеризуется ярковой окраской, находится эльпидит в виде призматических кристаллов, образующих скопления, размером до 8—10 см в диаметре, также эпидидимит, кварц, апатит и нептунит. Ассоциация эльпидита с альбитом является характерной.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
8 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Лабунцов, ДАН, сер. А, 39 (1926). ² Е. И. Семенов, Т. А. Бурова, ДАН, 101, № 6 (1955). ³ G. Lindström, Geologiska Föreningens Förhändlingar, 1894). ⁴ F. Zambonini, Doelter's Handb. d. Mineralchemie, 3, 1, 1913.

Таблица 2
Результаты химических анализов эльпидита

Компонент	СССР, Ловозеро		Гренландия, Нарсарсук
	вес. %	атомн. количество катионов	вес. %
SiO ₂	57,13	951	59,44
ZrO ₂	20,33	165	20,48
TiO ₂	0,05	—	сл.
Nb ₂ O ₅	1,43	10	—
FeO	0,14	4	0,14
CaO	0,43	7	0,17
Na ₂ O	9,89	318	10,41
K ₂ O	0,19	4	0,13
H ₂ O	9,94	1102	9,61
F	0,12	—	—
Cl	0,18	—	0,15
Сумма	99,83		100,53
—O=F ₂ , Cl	0,09		0,04
	99,74		100,49
Аналитик	М. Е. Казакова, 1952 г.		Г. Линдстрем, 1894 г.

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

К СТРОЕНИЮ ВНУТРЕННЕГО ОРГАНА АРХЕОЦИАТ

Впервые внутреннюю природу скелета у археоциат автор установил в материале из коллекции археоциатовых известняков, собранной Т. М. Дембо в 1946 г. по р. Кия на северном склоне хр. Кузнецкого Ала-Тау в отложениях низов среднего кембрия (?). Тогда удалось среди остатков археоциат обычной сохранности обнаружить один экземпляр, у которого частично сохранилась структура мягких тканей вследствие, по-видимому, их повышенного обызвествления и быстрого захоронения в осадке бассейна. При этом совершенно отчетливо выявилось строение наружной мягкой оболочки у кубков правильных археоциат, через которую, а также и через поры наружной оболочки, проходила система узких трубчатых капиллярных сосудов. Именно в таких капиллярных сосудах в скелете археоциат, оказывается, и образовывались поры в известковых пластинчатых образованиях — в наружной и внутренней стенках, в перегородках и днищах. Внутренние окончатости капиллярной наружной стенки утопали в многослойной мягкой оболочке, которая выстилала элементарные участки и поверхность перегородок в интерсептальных камерах. Но, пожалуй, самым интересным было обнаружение остатков, остаточных структур мягких тканей в центральной полости, где у археоциат, как оказалось, помещался внутренний орган, несомненно, выполнявший обменные функции.

Замечательный экземпляр археоциата, определенный автором как *Ajaeocyathus demboi* Vologdin, в новой номенклатуре — *Ajaeocyathus demboi*, — удалось изучить только по единому поперечному сечению кубка, что дало основание по-новому представлять и внешний вид правильных археоциат — септаидей, имевших узко-конический кубок. Предположительно продольное сечение этой формы и ее внешний вид показаны на рис. 1. У отмеченной выше формы губчатый, пронизанный системой каналов, внутренний орган представлялся состоящим из поперечных последовательных наслоений, слегка выпуклых вверх.

При изучении автором коллекции археоциатовых известняков, собранной Н. П. Михно в 1956 г. в Забайкалье, в районе Газимурского завода, бассейне р. Золы, удалось обнаружить довольно много остатков археоциат, сохранившимся у них структуры мягких тканей. При этом такие структуры мягких тканей, закрепленных быстрой фоссилизацией, установлены в формах различного систематического положения. Одна из этих форм заслуживает специального описания.

Класс **SEPTAIDEA**

Отряд **LOCULOCYATHIDA**

Сем. **LEECYATHIDAE**

Род ***Leecyathus* Vologdin, 1957**

Кубки имеют правильное строение. Наружная и внутренняя стенки с острыми округлыми порами. Перегородки плоские, ориентированные нормально, близ наружной стенки расщепляющиеся надвое. В образую-

щиеся при этом щели со стороны наружной стенки входят самостоятельные узкие перегородки, по-видимому не смыкающиеся с первыми. Тип рода *Archaeocyathus yavorskii* Vologdin, 1931, с р. Нижней Терси, нижний кембрий Кузнецкого Ала-Тая⁽³⁾.

Leecyathus mikhnoi Vologdin, sp. nov. Рис. 2

Образец № 2038 (18), коллекции Н. П. Михно, 1956 г., бассейн р. Золотуха, Забайкалье.

О п и с а н и е. Кубок слегка продольно изогнутый, роговидный, со значительным вершинным углом (до 20—25°). Изгиб его, по-видимому, начинается с точки прикрепления к субстрату, вследствие чего его внутренняя



Рис. 1. *Ajacyathus* (*Archaeocyathus*) *demboi* Vologdin, 1948, в продольном осевом сечении: *a* — восстановление исчезнувших частей внутреннего органа, *б* — его предполагаемый внешний вид. 5×. Р. Кия, Кузнецкий Ала-Тай, низы среднего кембрия. Колл. Т. М. Дембо, 1946 г.

стенка первоначально закрывается эксцентрично (рис. 2, в). Поперечник во взрослой стадии не превосходит 16—18 мм.

Наружная стенка, толщиной около 0,1 мм, имеет часто расположенные поры того же размера, через которые проходили капиллярные трубки из интерсептальных камер наружу. При этом мягкая наружная оболочка кубка имела толщину около 0,4—0,5 мм. Пронизывавшие капиллярные сосуды при изгибе изгибались в ее толщину при общем равномерном размещении.

Внутренняя стенка толщиной 0,26—0,30 мм имела поры того же размера. Скелетные промежутки между порами 0,25—0,30 мм.

Перегородки, заполняющие интерваллюм, плоские, крупнопористые, в начальной части кубка простые и обыкновенные (рис. 2, в), внезапно становились по наружному

краю (примерно на $\frac{1}{3}$ ширины) расщепляющимися. В эти расщепы щели со стороны наружной стенки входили дополнительные узкие перегородки, которые с первыми, по-видимому, не смыкались. Диаметр их пор — 0,2 мм. При поперечнике кубка в 11,0 мм их число достигало 26, что дает септальный коэффициент около 2,4. Интервальный коэффициент около 2,0—2,2.

Сохранившиеся структуры мягких тканей (рис. 2) показывают, что ткани эти были многослойными. В интерсептальных камерах они наслаивались на стенках кубка и на поверхностях его перегородок, оставляя часть их пространства свободной. В наблюдающейся в прозрачных шлифах системе интерсептальных камер эти свободные от тканей щели выглядят неправильными, прихотливо изогнутыми, различным образом соединяющимися друг с другом, что приходится признать результатом деформации тканей, произошедшей посмертно. На расщепленных частях перегородок эти ткани оказываются отложенными в несколько слоев (от двух до 6 и более), как видно из рис. 2, б.

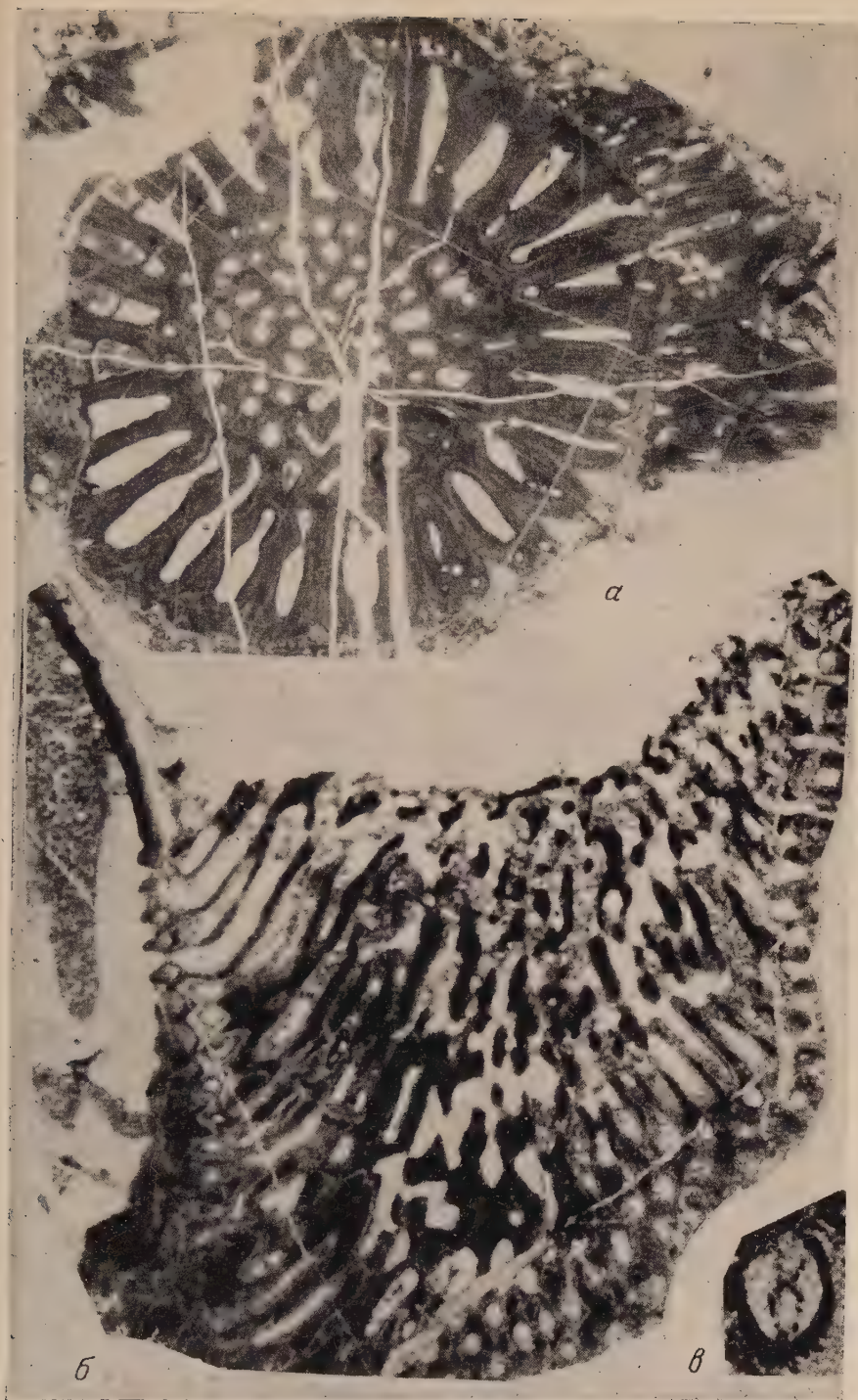


Рис. 2. *a* — *Leecyathus mikhnoi* Vologdin, sp. nov., поперечное сечение в прозрачном шлифе. Справа — выросший другой экземпляр того же вида; порода перебита трещинами, заполненными карбонатами; $12\times$; обр. 2038 (18), колл. Н. П. Михно, 1956 г.; *б* — продольное сечение того же экземпляра; $14\times$; видны продольные разрезы внутренней стенки и система трубчатых каналов внутреннего органа, занимавшего центральную полость; *в* — экземпляр того же вида в личиночной стадии развития с простыми перегородками и эксцентричной центральной полостью $14\times$

В нижней части кубков изученных двух экземпляров сохранилась от разрушения структура внутреннего органа, занимавшего, по-видимому, преимущественно всю центральную полость. Большая (верхняя) часть этого органа захоронения успела сгнить или была выгрызена другими животными, возможно трилобитами(?). В поперечном и продольном сечениях этого печатального образования видна система взаимно сообщающихся трубчатых каналов, которые в общем ориентированы продольно. Отходя от пор внутренней стенки под углом к ней около 60° эти каналы, направленные сначала к оси кубка, затем плавно отгибались вверх. Их поперечник чаще был округлым, реже овальным, размером с средним около 0,3 мм. При этом каналы располагались в общем равномерно через промежутки примерно того же размера, местами сообщаясь друг с другом. Сохранившиеся структурные образования, характеризующие этот внутренний орган археоциата, показывают неоднородность его строения. Стенки каналов выстилались слоем полупрозрачной массы, относительно утолщенным, который, вероятно, состоял из ресничковой ткани, способствовавшей току воды с пищевыми частицами. Ресничковый слой располагался на тонком (в шлифе более прозрачный) слое, который, в свою очередь, покрывал более массивные образования между каналами, по-видимому составлявшие систему опор для всего органа. В шлифе они выражены темным, почти черным карбонатным веществом, вероятно содержащим в изобилии остаточные органические компоненты, что подлежит сомнению, что это не то вещество, из которого образовывался скелет археоциата (что подтверждается и неодинаковой сохранностью его ископаемого состояния).

Интересно, что трубчатые каналы внутреннего органа в местах их сообщения с порами внутренней стенки имеют своеобразные перемычки в виде тонких пленок (пачки по 3—6 штук), сложенных одна на другую и выпуклых в сторону оси кубка.

В толще мягкой ткани камер и центральной полости местами наблюдаются тонкие капиллярные сосуды, диаметром около 0,05 мм. Кроме того, в свободных полостях интерсептальных камер местами видны редкие пленки вырчатой ткани.

С р а в н е н и е и о п р е д е л е н и е. На основании данных строения и формы кубка форма может быть отнесена только к роду *Leecyathus* Vologdin, 1937, но строение интерваллюма, септальный и интервальный коэффициенты позволяют отождествить описываемую форму с *Leecyathus yavorskii* Vologdin, 1931. Поэтому она выделяется в новый вид, с названием его *Leecyathus mikhnoi* Vologdin, sp. nov. в честь геолога открывателя археоциатной фауны в Восточной Сибири Н. П. Михно.

Таким образом, в диагноз данного рода следует ввести дополнение, отметить редкое присутствие во внутренних полостях кубка пленок вырчатой ткани.

Строение системы каналов внутреннего органа данной формы оказывается очень напоминающим каналы центральной полости, описанные Е. И. Мягковой у одного из представителей поздних археоциатов — *Nematosalpinx otomica* Miagkova, 1955, из лудловских слоев верхнего силура Сев. Урала. Е. И. Мягкова, описывая систему трубчатых локулей центральной полости названной формы (с диаметром 0,1—0,15 мм), отмечала, что эти каналы тянутся продольно и затем отгибаются к наружному краю, т. е. к внутренней стенке. Следует отметить, что кубок уральской формы почти цилиндрический, и, вероятно, исследователь неправильно понял направление течения в этом органе.

Описываемая форма, по-видимому, обладала способностью размножаться как через личиночную стадию, так и путем почкования. Иногда два популяционно развивавшихся кубка срастались, причем позднее развившийся приспосабливался к форме поверхности наружной стенки более ранней особи. **Р а с п р о с т р а н е н и е** описанной формы пока лишь ограничено пределами Забайкалья: падь Зола, в нескольких километрах от пади Шири

В о з р а с т: торгашинский горизонт, низы среднего кембрия. Форма встречается в сообществе с *Tersia podosa* Vologdin, *Protopharetra bipartita* Vologdin, *Coscinoscyathus* aff. *howelli* Vologdin, *Renalcis granosus* Vologdin, *Epiphyton tenue* Vologdin, *Ep. fruticosum* Vologdin, что указывает на наличие связей у богатого здесь формами тафоценоза с районом хр. Сэр в Монголии⁽²⁾ и районом г. Красноярск (Торгашино).

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. В о л о г д и н, Тр. Монг. ком. АН СССР, № 34, в. 10 (1940). ² А. Г. В о л о г д и н, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1948). ³ А. Г. В о л о г д и н, ДАН, 111, № 4 (1955). ⁴ Е. И. М я г к о в а, ДАН, 104, № 3 (1955).

В. Г. МОРОЗОВА

**НАДСЕМЕЙСТВО ФОРАМИНИФЕР GLOBIGERINIDEA
SUPERFAM. NOVA И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕДСТАВИТЕЛИ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 I 1957)

Новейшие классификации пелагических фораминифер (^{1, 6, 9, 10}) основаны на систематике Дж. Кешмэна (^{3, 4}) с теми или иными изменениями, внесенными в нее М. Глесснером (⁵), и дополнениями других авторов. Дж. Кешмэн распределил всех планктонных фораминифер между четырьмя семействами. Globigerinidae Carpenter, 1862, Globorotaliidae Cushman, 1927, Heterohelidae Cushman, 1927 и Hantkeninidae Cushman, 1924. М. Глесснер сгруппировал их в три семейства, исключив все семейство Heterohelidae кроме подсемейства Gümbelininae Cushman, 1927, которое было возведено в ранг семейства, и введя семейство Hantkeninidae в семейство Globigerinidae в качестве подсемейства. Семейства Globigerinidae, Globorotaliidae и Gümbelinidae помещены в надсемейство Rotaliidae, чем подчеркнуто их близкое родство между собой и происхождение от рotalий. П. Сигаль (¹⁰), И. Н. Субботина (¹) и В. Покорни (⁹) вновь рассматривают ганткенинид как особое семейство. Гюмбелинид все современные авторы считают семейством. Опубликованные в последние годы описания новых родов и видов и данные по изучению морфологии, изменчивости и стратиграфическому распространению планктонных фораминифер в мезозойских и кайнозойских отложениях СССР и зарубежных стран по-новому освещают эволюцию этой группы и заставляют пересмотреть их систематику.

В процессе адаптации к планктонному образу жизни у фораминифер выработались три основных типа строения раковин, объединяющих группы самостоятельно развивавшихся родственных форм, из которых каждая соответствует семейству или группе семейств: типы спирально-трохоидный, ложно-плоско-спиральный и спирально-винтовой.

Спирально-трохоидный тип известен с юры, объединяет представителей семейств Globigerinidae, Globorotaliidae и Globotruncanidae fam. nov., характеризуется навиванием оборотов по низкой спирали и следующим расположением камер: гроздевидным (Globigerina d'Orbigny, 1826), субшаровидным (Orbulina d'Orbigny, 1839, Globigerinoides Cushman, 1927), рotalиевидным (Globotruncana Cushman, 1927, Globorotalia Cushman, 1927, Planorotalia gen. nov., Planorotalites gen. nov.) или обратно-коническим (Truncorotalia Cushman et Bermudez, 1949). Globigerina — наиболее примитивный род, от которого произошло большинство остальных родов семейства Globigerinidae — Ticinella Reichel, 1949, Schakoina Thalmann, 1932, Globigerinoides, Planorotalia, Orbulina. Этот же род в верхней части нижнего мела дал начало семейству Globotruncanidae в составе родов Rotalipora, Rotundina и Globotruncana и семейству Globorotaliidae, сменившему глоботрунканид в датском ярусе. В пользу происхождения глобороталиид от Globigerina, а не от Globotruncana свидетельствует то, что на конечной стадии своего развития в маастрихтском ярусе последние достигли высокой специализации, выразившейся в уплощении раковины, увеличении пупка и образовании кия. Происхождение мелких глобигериноподобных акариин датского яруса (Acarinina praecursoria sp. nov.) и нижнего палеоцена

(*Acarinina angulata* (White)) от крупных, богато орнаментированных маастрихтских глоботрункан мало вероятно. Спирально-трохоидный морфологический тип наиболее древний, от него произошли оба других типа.

Ложно-плоско-спиральный тип распространен с нижнего мела до настоящего времени и отличается плоско-спиральным строением наружного оборота; ранние обороты раковин спирально-трохоидные, по крайней мере у микросферической генерации; расположение камер глобигеринелловое. По этому типу построены представители семейства *Hantkeninidae*, в котором должен быть включен род *Globigerinella* Cushman, 1927, известный с верхнего нижнего мела. От этого рода в верхнем мелу, возможно, произошел род *Eohastigerinella* gen. nov., у которого адаптация к планктонному образу жизни выразилась в уплощении раковины и образовании пальцевидных камер и с иглами на концах. От эогастигеринелл, а возможно, и непосредственно от глобигеринелл, в нижнем эоцене отщепился род *Hantkeninella* Cushman, 1924, с шиповидными отростками камер. В плиоцене от эогастигеринелл произошли род *Hastigerinella* Cushman, 1927, отличающийся от них радиальным расположением камер, и род *Hastigerina* Thomson, 1876, компактно расположенные вздутые камеры которого снабжены пластинками.

Спирально-винтовой тип распространен с нижнего мела (апт?) доныне и объединяет представителей семейства *Gümbelinidae*, характеризуется высокой спиралью, высота которой в 1,5—2 раза больше диаметра, расположением камер двурядным (*Gümbelina* Egger, 1899), трехрядным (*Gümbelina* Cushman, 1933) или четырехрядным (*Gubkinella* Suleimanov, 1955) (?). Развитие шло от четырехрядных форм к трехрядным, двурядным и двурядно-гроздевидным (*Pseudotextularia* Rzehak, 1886) у поздних верхнемеловых представителей двурядных (*Gümbelina*) и двурядно-гроздевидных (*Pseudotextularia*) родов наблюдается плоско-спиральное расположение раковинных камер.

У различных семейств и родов планктонных фораминифер в процессе приспособления к планктонному образу жизни выработался сходный признак: пористая стенка с облегченной конструкцией и скульптурными образованиями (ячеи, шипы, иглы), увеличивающими поверхность раковины и повышающими ее плавучесть. Параллелизм в развитии многих родовых групп (например, образование широкого пупка с зияющим устьем у *Globobulimina*, *Globigerina* и *Truncorotalia*), данные изучения стратиграфического распространения, наряду с общим сходством типа строения раковины (асимметричные спиральные формы) свидетельствуют в пользу происхождения всех планктонных фораминифер от одного корня. Указанием здесь служит и то, что пелагические фораминиферы рано обособились от бентосных и самостоятельно развивались в течение мезозойской и кайнозойской эр. Такая длительная история обособленного существования позволяет объединить их в особое надсемейство *Globigerinidea* superfam. nov.

Надсемейство GLOBIGERINIDEA superfam. nov.

Раковина свободная, спирально-трохоидная или спирально-винтовая, иногда ложно-плоско-спиральная (скрыто-трохоидная), состоящая из ряда постепенно возрастающих камер. Устье единичное или множественное, главным образом с несколькими добавочными, иногда оно отсутствует. Стенка известковистая, пористая, обычно с облегченной структурой и добавочными скелетными образованиями: столбиками, шипами, иглами, ячеями.

Юра — ныне.

Сем. GLOBIGERINIDAE

Род *Planorotalia* gen. nov.

Тип рода *Planulina membranacea* Ehrenberg, *Microgeologie*, 1854, стр. 23, табл. XXV, рис. 41, табл. XXVI, рис. 43. Верхний мел Германии.

Раковина спирально-трохондная, сжатая по оси, двусторонне-выпуклая и уплощенная со спиральной стороны, с угловатым наружным краем. Пупок узкий. Устье щелевидное, базальное, на пупочной стороне. Стенка тонкая, мелкопористая, гладкая.

Типичный вид описываемого рода первоначально был отнесен к роду *pulina*, а позднее (^{3,4,1}) — к *Globorotalia* Cushman, 1927, однако последний род отличается более толстой ячеисто-шиповатой стенкой и присутствием кила, образованного слиянием шипов на периферии раковины.

Маастрихтский ярус — датский ярус и палеоцен.

Сем. GLOBOTRUNCANIDAE Fam. Nov.

Раковина спирально-трохондная, роталиевидная, ее диаметр обычно, выше высоты, число оборотов 2—3. Стенка тонкопористая, гладкая или шиповатая, часто с одним или двумя киями. Устье на пупочной стороне, единичное, базальное или пупочное, иногда кроме главного имеются дополнительные шовные устья. Семейство включает три рода: *Globotruncana* Cushman, 1927, *Rotalipora* Brotzen, 1942 и *Rotundina* Subbotina, 1953.

Верхняя часть нижнего мела — верхний мел (исключая датский ярус).

Сем. GLOBOROTALIIDAE CUSHMAN, 1927

Род *Acarinina* Subbotina, 1953

Acarinina praecursoria sp. nov.

Голотип № 3507/1 (рис. 1), Музей ГИН АН СССР, р. Хокодзь, Северный Кавказ, датский ярус.

Размеры: диаметр больший 0,64—0,44 мм, в среднем 0,51 мм; диаметр меньший 0,49—0,37 мм, в среднем 0,40 мм; высота 0,32—0,27 мм, в среднем 0,29 мм.

Раковина с плоской или слабо выпуклой спиральной стороной и выпуклой пупочной; пупок узкий, наружный край вначале угловатый, позднее за-



Рис. 1. *Acarinina praecursoria* sp. nov., р. Хокодзь, Сев. Кавказ, датский ярус, серый известковистый песчаник с *Echinocorys sulcatus* Goldf.: а — вид со спиральной стороны, б — вид с наружного края, в — вид с пупочной стороны. 50×

углубленный. Два оборота, в последнем от 5 до 7½ вздутых камер. Швы глукные, на спиральной стороне дугообразно изогнутые, на пупочной — прямые. Устье щелевидное, открывается в пупок. Стенка тонкая, ячеисто-шиповатая; шиповатость более грубая на пупочных концах камер и на периферии раковины. От *Acarinina acarinata* Subbotina (1953, стр. 229) отличается менее компактным расположением камер и большим их количеством обороте. Этот вид является переходным между родами *Globigerina* и *Acarinina* и произошел, по всей вероятности, от *Globigerina cretacea* d'Orbigny.

Датский ярус Крыма, Кавказа и Мангышлака.

Род *Planorotalites* gen. nov.

Тип рода *Globorotalia pseudoscitula* Glaessner, Этюды по микропал., т. вып. 1, стр. 32, текст. рис. 3 а — с. Средний эоцен Северного Кавказа.

Globigerina (частично), *Globorotalia* (частично), разных авторов.

Раковина очень маленькая, спирально-трохоидная, сильно сжатая оси, плоско-выпуклая или слабо-двусторонне-выпуклая, наружный край приостренный, с килем, образованным слиянием тонких шипов. Пупок узкий. Устье базальное, на пупочной стороне. Стенка тонкая, мелко-пористая, тонко-шиповатая.

От рода *Globorotalia* Cushman, 1927, отличается маленькими размерами раковин, тонкой стенкой и тонкой шиповатостью, от рода *Planorotalia* gen. nov. — присутствием киля.

Датский ярус — ныне.

Сем. HANTKENINIDAE

Род *Eohastigerinella* gen. nov.

Тип рода *Hastigerinella watersi* Cushman, Contrib. Cushman Lab. Foramin. Res., 1931, vol. 7, pt. 4, № 114, p. 86, p. 1, 11, figs 4, 5. Верхний мел, формация аустин Техаса, США.

Раковина спирально-плоскостная, на ранних стадиях микросферической генерации трохидная, не вполне инволютная. Камеры удлиненно-лопастные, пальцевидные, со следами прикрепления игл. Устье щелевидное, базальное. Стенка тонкая, мелко-ячеистая, пористая.

Представители этого рода первоначально относились к роду *Hastigerinella* (?¹, ²), известному из верхнетретичных и современных отложений, характеризующемуся радиальным расположением камер в нескольких плоскостях. В верхнемеловых, палеоценовых и эоценовых отложениях распространена группа видов, у которых поздние камеры лежат в одной экваториальной плоскости. Морфологическая и стратиграфическая обособленность этой группы служит основанием считать ее развитие особым этапом эволюции и выделить в качестве нового рода.

Верхний мел — эоцен.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Субботина, Тр. ВНИГРИ, 76 (1953). ² И. С. Сулейманов, ДАН, 102, № 3 (1955). ³ J. Cushman, Cushman Lab. Foramin. Res. Spec. Publ., 1, Ed. 1, 2, 1928, 1940, 1950. ⁴ J. Cushman, Contrib. Cushman Lab. Foramin. Res., 14 (1931). ⁵ M. Glaessner, Principles of Micropaleontology, 1945. ⁶ H. W. Matthes, Einführung in die Micropaleontologie, 1956. ⁷ A. L. Morrow, J. Paleont., 8 (1934). ⁸ W. L. F. Nuttall, J. Paleont., 2 (1928). ⁹ V. Pokorný, Základy zoologické micropaleontologie, 1954. ¹⁰ P. Sigal, Foraminifera, в кн.: J. Pivetau, Traité de Paleontologie, 1952.

С. И. АЛИХАНЫЯ и С. З. МИНДЛИН

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МУТАНТОВ *ASTINOMYCES RIMOSUS* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ФОРМ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 16 III 1957)

Как известно, в последние годы у некоторых бактерий и грибов, не имеющих полового процесса, получены гибридные формы, совмещающие признаки 2 исходных форм (¹⁻³). Механизм этого явления полностью не выяснен, очевидно, различен в разных случаях.

У грибов в основе его лежит явление гетерокариозиса, т. е. разноядерности, осуществляемой при помощи анастомозов. Некоторые авторы указывают, что у актиномицетов, при прорастании их спор происходит слияние ротовых трубок (⁴). С другой стороны, окончательно не решен еще вопрос о половом процессе у актиномицетов (^{5,6}). Все вместе взятое позволяло надеяться, что у актиномицетов удастся получить гибридные формы.

Проблема гибридизации у актиномицетов, помимо теоретического интереса, имеет большие перспективы и в практическом отношении — в селекции продуцентов антибиотиков актиномицетного происхождения.

В настоящей работе была сделана попытка получить рекомбинатные формы между биохимическими мутантами продуцента тетрацилина — *Act. rimosus*, используя несколько модифицированную методику совместного посева, разработанную Ропером и Сермонти для грибов (^{7,8}). В качестве исходного материала использовались штаммы 101 и 8229 *Act. rimosus*.

Для получения биохимических мутантов водная суспензия спор облучалась УФ-лучами, источником которых служила бактерицидная лампа УФС-30, дающая около 60% лучей с длиной волны 2537 Å. Облученные споры высевались на чашки Петри с агаризованной кукурузной средой следующего состава: кукурузный экстракт 0,5% (по сухому весу), крахмал 1,5%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,4%, K_2HPO_4 0,2%, мел 0,3%, агар 2%; pH среды 6,6—6,8. Эта среда применялась в качестве полноценной среды, так как в кукурузном экстракте содержатся многие аминокислоты и витамины. Через 7—8 дней инкубации при 27—28°С выросшие колонии пересевались в пробирки с жидкой минимальной средой. В качестве минимальной среды использовалась синтетическая среда № 10, содержащая: 1,5% крахмала, 0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,3% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,05% NaCl, 0,05% K_2HPO_4 , 0,05% MgSO_4 и 2% агара; pH среды 6,6—6,8.

Пробирки с минимальной средой, в которых наблюдался хороший рост, отбрасывались, а пробирки, в которых рост отсутствовал, наоборот, отбирались. Чтобы получить из этих последних культуру актиномицета, в них добавлялось по несколько капель жидкой кукурузной среды. Выделенные таким способом биохимически недостаточные формы в дальнейшем идентифицировались по аминокислотам и витаминам. Среди идентифицированных биохимических мутантов имелись формы, для которых требуются различные аминокислоты (метионин, гистидин, аргинин, треонин, лизин, метионин и треонин, изолейцин и валин) и витамины (никотиновая кислота).

Полученные биохимические мутанты попарно высевались на агаризованную кукурузную или синтетическую среду. Посев производился смесью спор или обрывков гиф (при отсутствии воздушных спор).

На кукурузной среде сразу же обнаружилось своеобразное явление: на границе колоний различных мутантов рост и споруляция были заметно интенсивнее, чем в остальной части колоний. Зоны такого более пышного

роста занимали весь участок, расположенный в месте соприкосновения 2 колоний, и поэтому, как правило, имели вид валика или ободка. Обычно эти валики отличались по цвету воздушного мицелия от колоний биохимических мутантов (рис. 1). Образование валиков между колониями биохимических мутантов не было случайным явлением. Оно наблюдалось всякий раз, когда производился совместный посев 2 определенных биохимических мутантов на кукурузную среду. Был произведен попарный посев 20 биохимических мутантов в 59 различных комбинациях. В 44 случаях из 59 наблюдалось образование валиков между различными колониями. Интересно отметить, что между колониями 2 биохимических мутантов, нуждающихся в одном и том же факторе роста, валики в ряде случаев не возникали. Однако у других пар биохимических мутантов, нуждающихся в одинаковых факторах роста, образование валиков имело место. Мы попытались пересаживать валики, возникавшие на границе 2 различных колоний на агаризованную синтетическую среду. В большинстве случаев в этих условиях от края пересаженных кусочков агара начинался медленный рост мицелия, и вырастали небольшие, неправильной формы колонии. Эти колонии морфологически отличались от колоний обоих исходных компонентов, причем в каждой комбинации биохимических мутантов наблюдался определенный тип роста. Дальнейший перенос на синтетическую среду выросших участков роста приводил к появлению таких же колоний. Для изучения природы выросших колоний с них готовились суспензии спор, и производился рассев этих спор на агаризованную кукурузную и синтетическую среды. На синтетической среде рост отсутствовал, а на кукурузной — вырастали 2 типа колоний, соответствующих исходным компонентам данной комбинации.

Таблица 1

	№ мутанта	Антибактериальная активность (ед/мл)
При раздельном выращивании мутантов	918	13
	924	~20
	302	26
	941	18
При посеве смесью мицелия 2 мутантов	918 и 924	170
	302 и 924	187
	941 и 924	174
При посеве мицелием с валиком	918 и 924	185
	302 и 924	231
	941 и 924	255

Примечание: Мутант № 918 нуждается в аргинине, № 924 — в лизине, №№ 302 и 941 — в метионине и треонине.

Совместный рост биохимических мутантов можно было наблюдать и при посеве их спор непосредственно на синтетическую среду, но при этом было необходимо, чтобы посев производился очень густыми суспензиями спор (в 1 мл несколько сот тысяч спор). При таком посеве на синтетической среде появлялось большое количество мелких колоний, подобных тем, которые вырастали на этой среде от края пересаженного валика (рис. 2).

Совместный посев 2 биохимических мутантов производился также в колбы с ферментационной средой, содержащей 0,5% (по сух. весу) кукурузного экстракта, 3% крахмала, 0,4% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5% NaCl и 0,5% CaCO_3 ; pH 7,0—7,2. В этих случаях часто наблюдался более высокий уро-

вень антибиотической активности, чем при раздельном посеве этих мутантов. Несколько таких примеров приведено в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведена, кроме того, активность соответствующих комбинаций биохимических мутантов при засеве колб с валиков или с колоний, выросших из них на синтетической среде.

В табл. 2 приведены результаты совместного выращивания в ферментационных колбах «метионинового» и «ниацинового» вариантов.

Ранее было показано, что активность этих вариантов при добавлении к кукурузной среде необходимых им факторов роста достигает уровня активности исходного штамма (*). Как видно из табл. 2, те же результаты могут быть достигнуты и без добавления специфических факторов роста, при условии совместного посева двух указанных вариантов.

Таким образом, при совместном выращивании двух биохимических

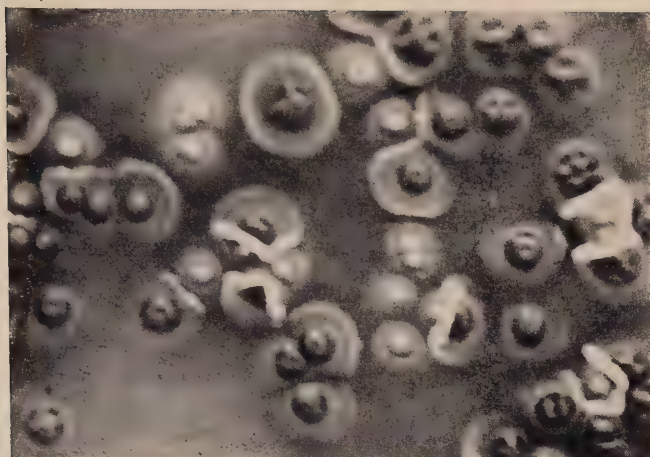


Рис. 1. Колонии совместного роста двух биохимических мутантов — требующего аргинин и требующего изолейцин и валин на агаризованной кукурузной среде. На границе колоний различных мутантов видны валики

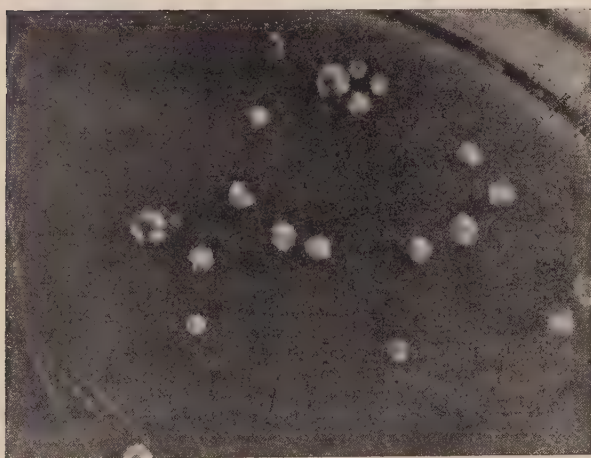


Рис. 2. Колонии совместного роста двух биохимических мутантов — требующего аргинин и требующего лизин — на синтетической среде

тантов как в условиях поверхностного роста, так и в глубинных условиях ферментации наблюдалось определенного рода взаимодействие между компонентами. В результате этого взаимодействия имела место значительная стимуляция роста и об-
 зования тетрациклина, напоминаю-
 я гибридный эффект у высших ор-
 низмов.

Какова природа этого взаимодей-
 ствия, в настоящее время еще не ясно.
 Анализ описанных фактов и сравнение
 с недавно опубликованными дан-
 ными позволяет выдвинуть два возмож-
 ных объяснения наблюдаемых явлений.
 I. При совместном росте двух биохимических мутантов наблюдается свое-
 разное проявление синтропизма и
 каких новообразований не проис-

дит. В пользу этого предположения говорит тот факт, что у актиномицетов
 это наблюдается параллельный рост гиф⁽¹⁰⁾. Как показала А. А. Бель-
 ская⁽¹¹⁾, образование пучков, состоящих из параллельно растущих
 гиф, является обычным явлением при ферментации продуцентов стрепто-
 цина, биомицина и тетрациклина. В пучке может быть свыше 10 гиф.
 Такие же пучки наблюдались нами и у биохимических мутантов *Actinomy-*
ces rimosus как в колбах, так и в условиях поверхностного роста. Возможно,
 что при совместном выращивании биохимических мутантов образуются
 пучки, состоящие из различных гиф. Тесно примыкающие друг к другу
 гифы осуществляют взаимное снабжение друг друга недостающими им пита-
 тельными веществами, что приводит к более мощному совместному росту
 по сравнению с ростом этих же биохимических мутантов по отдельности.

II. В процессе совместного роста биохимических мутантов между ми-
 нию исходных форм происходит образование гетерокарионов, содер-
 жщих ядра обоих мутантных типов⁽¹²⁾. Взаимодействие последних в ми-
 нию гетерокариона объясняет более мощное его развитие по сравнению
 с исходными формами. При том и другом объяснении расщепления колоний совмест-
 ного роста должен привести к выщеплению исходных типов, что и наблю-
 дается на самом деле. Какое из указанных объяснений отвечает действитель-
 сти, покажут дальнейшие исследования. Возвращаясь к вопросу о воз-
 можности получения гибридных форм у *Actinomyces rimosus*, нужно ска-
 зать, что этот вопрос ни в какой мере нельзя считать решенным. Как сооб-
 щают Сермонти и Спада-Сермонти⁽¹³⁾, им удалось получить рекомбинант-
 ные формы у *Streptomyces coelicolor*. Вполне вероятно, что получение та-
 ких форм у других видов актиномицетов — дело ближайшего будущего.

Примечание при корректуре. Уже после сдачи работы в печать нам
 удалось получить у ряда комбинаций биохимических мутантов рекомби-
 нантные формы *Actinomyces rimosus*.

Всесоюзный научно-исследовательский
 институт антибиотиков

Поступило
 15 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Lederberg, Genetics, **302**, 505 (1947).
- ² G. Pontecorvo, J. A. Roper, Forbes, J. gen. Microbiol., **8**, № 1 (1953).
- ³ G. Pontecorvo, G. Sermon ti, gen. Microbiol., **11**, 1, 94 (1954).
- ⁴ Н. А. Красильников, Лучистые грибки и родственные им организмы, Изд. АН СССР, 1938.
- ⁵ E. Klien enberger-Nobel, gen. Microbiol., **1**, 1, 22 (1947).
- ⁶ P. B. Dickenson, K. D. Macdonald, J. gen. Microbiol., **13**, 1, 84 (1955).
- ⁷ J. A. Roper, Experientia, **8**, 4 (1952).
- ⁸ G. Sermon ti, Rend. ist. super. di sanità, **1**, Roma, 1954, p. 213.
- ⁹ С. З. Миндлин, С. И. Али- ниян, ДАН, **111**, № 4 (1956).
- ¹⁰ K. L. Jones, Ann. N. Y. Acad. Sci., **60**, art. 1, 124 (1954).
- ¹¹ А. А. Бельгоская, Н. В. Орлова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, (1956).
- ¹² S. G. Bradley, J. Lederberg, J. Bact., **72**, № 2, 219 (1956).
- ¹³ G. r monti, Y. Spada-Sermon ti, Nature, **176**, 4472, 121 (1955).

А. А. КОРНИЛОВ

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ И ЗАКАЛКА РАСТЕНИЙ КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 31 I 1957)

В специальной литературе по растениеводству обычно указывается, что кукуруза, как теплолюбивое растение, повреждается и гибнет от заморозков -2 , -3° (^{1-3,5}). Вместе с тем еще в 1929 г. Гольберт и Диксон (⁴) наблюдали случаи, когда некоторые линии кукурузы в фазе 3—4 листьев выдерживали весенние заморозки $-4,4^{\circ}$. Наконец, встречаются указания, что при массовых производственных посевах кукурузы в районах для нее Сибири всходы ее выдерживают заморозки даже до -7° (¹).

В 1955—1956 гг. в лаборатории физиологии растений Карагандинской сельскохозяйственной опытной станции мы провели многочисленные опыты с различными сортами кукурузы, результаты которых позволяют наметить пути селекции кукурузы на морозостойкость.

Посев производился в большинстве случаев сухими семенами, но в отдельных вариантах опытов семена предварительно выдерживались 10 суток в тающем снеге или при переменной температуре от 0 до $15-20^{\circ}$. В период от посева до всходов и образования первых 3—4 листьев растения содержались: а) в теплице днем при $20-30^{\circ}$, ночью при $15-20^{\circ}$, б) в холодном оранжерее днем при $9-12^{\circ}$ и ночью при $2-5^{\circ}$.

Ящики с растениями в фазах 3—5 листьев промораживались в течение 3—4 часов в специальном закрытом помещении или на открытой площадке при свободном доступе северного и восточного холодного ветра. Промораживание растений было однократное или многократное.

При учете опытов, проводившемся после 2—3-суточного пребывания промораживавшихся растений в теплом помещении, к полностью сохранившимся мы относили растения, совершенно не тронутые морозом или со слегка подмерзшим одним первым листом; растения с подмерзшими 2—3 листьями мы считали поврежденными; к погибшим мы относили растения, потерявшие тургор при оттаивании и имевшие отмирающую надземную массу независимо от того, отрастали ли они при дальнейшем пребывании в теплице или нет. Следует подчеркнуть, что в большинстве случаев, когда проращивание велось при температуре $-4, -5^{\circ}$, растения резко делились на две группы: погибшие и полностью или почти полностью сохранившиеся. Промежуточные, поврежденные, встречались редко.

В испытании было десять сортов с различных селекционных станций; здесь мы приводим данные только по тем сортам, с которыми было поставлено наибольшее число опытов.

Первый опыт был проведен осенью 1955 г. с четырьмя сортами, при чем посевы делались в три срока — с 25 VIII до 4 IX в ящики, размещенные на метеорологической площадке. Значительные колебания суточной температуры с похолоданиями ночью способствовали хорошей закалке растений.

Температура учитывалась по срочному и минимальному термометрам на поверхности почвы в непосредственной близости от растений. 17 IX бы

енный заморозок ($-1,5^{\circ}$), 18 IX заморозок усилился до $-2,5^{\circ}$ и 19 IX — $-3,4^{\circ}$ с северо-восточным ветром, затем наступило потепление. Просмотр данных, приведенных в табл. 1, показывает, что в фазе 2—3 ствев растения значительно более устойчивы, чем в фазе 4 листьев и что еди молодых растений оказалось от 12 до 30%, совершенно не поврежден- х заморозком до $-3,4^{\circ}$ при северо-восточном ветре.

Таблица 1

Морозостойкость сортов кукурузы после пребывания при температуре до $-3,4^{\circ}$

Дата посева	Сорт	Фаза (число листьев)	Число сохранившихся растений в %	Число поврежденных растений в %	
				погиб 1-й лист	погибли 1-й и 2-й листья
25 VIII	Воронежская 76	4	—	38	62
30 VIII		3	13	30	57
4 IX		2	12	62	26
25 VIII	Северо-Дакотская	4	—	50	33
30 VIII		3	11	33	56
4 IX		2	20	40	40
25 VIII	Харьковская зубовидная	4	8	42	50
30 VIII		3	33	44	23
4 IX		2	25	66	9
25 VIII	Алма-Атинская 236	4	—	44	66
30 VIII		3	27	18	55
4 IX		2	—	50	50

Последующие опыты проводились с растениями, выращенными в теплице фазы 3—5 листьев при высокой температуре и при непрерывном освещении и в холодной оранжерее с пониженной температурой (после закалки). Растения выдерживались 4 часа при температуре -4° , причем во многих случаях повторно по 2—4 раза в течение 10—15 дней.

В табл. 2 сведены данные ряда опытов (всего испытывалось свыше тысячи растений). Мы видим, что наблюдаются довольно большие межсортовые различия в морозостойкости, но гораздо резче различия внутри сорта между растениями, попавшими на мороз непосредственно из теплицы, и растениями, длительное время закалявшимися при пониженных температурах. Незакаленные растения почти не выдерживали длительного мороза до -4° ; среди них сохранялось всего от 0 до 34%.

Эти данные в известной мере согласуются с широко распространенным мнением, что кукуруза вымерзает при температуре ниже -3° . Следует подчеркнуть, что в закрытом помещении тот же мороз -4° выдерживался значительно лучше, чем на открытой площадке при ветре. Так, по сорту Северо-Дакотская в помещении сохранялось до 60% незакаленных растений, тогда как при ветре число сохранившихся снижалось до 27—21%.

Как известно, закалка озимых растений связывается обычно с повышенным содержанием сахаров. Анализы, проведенные Б. Н. Одинцовым,

Таблица 2

Сравнительная морозостойкость сортов кукурузы после промораживания при -4°

Сорт	Число сохранившихся растений, в %	
	растения из теплицы без закали	растения из оранжереи после закали
Северо-Дакотская	34	84
Безенчукская 41	16	69
Воронежская 76	—	55
Гибрид ВИР-25	—	87
Алма-Атинская 236	11	78
Харьковская	8	42

показали значительное увеличение сахаров у закаленных растений кукурузы (табл. 3).

В дополнительных опытах по детальному изучению процессов закаливания трех сортов кукурузы, проведенных зимой 1956—1957 гг., также было установлено сильное нарастание относительного содержания сахаров в

Таблица 3
Содержание суммы сахаров у сортов кукурузы (в процентах на сухое вещество)

Сорт	Растения из теплицы без закалки	Растения из оранжереи после закалки
Северо-Дакотская	1,70	2,2—7,2
Бидайская	1,81	3,77
Алма-Атинская 236	1,19	4,47
Харьковская 23	1,19	—

время пребывания растений на свет при пониженной положительной температуре.

Учитывая высокую устойчивость большинства закаленных растений кукурузы к температуре до -4° , мы провели ряд опытов с промораживанием закаленных растений при -5° .

Приведем несколько протокольных записей:

1. Северо-Дакотская. Фаза 3—4 листьев; 12 III 2 часа при -4° ; 26 XI 2 часа при -5° . Сохранился 31% растений (9 из 29).

2. Северо-Дакотская. Фаза 3—4 листьев; 27 II 4 часа при -4° , 1 III 4 часа при -5° . Сохранилось 95% растений (19 из 20).

3. Северо-Дакотская. Фаза 3—4 листьев; 12 и 13 III 4 часа при -4° , 14 III 3 часа при -4° и 1 час при -5° ; 15 III 2 часа при -4° и 2 часа при -5° ; 17 III 4 часа при -5° с восточным ветром. Сохранилось 14% растений (5 из 36).

4. Воронежская 76. Фаза 3—4 листьев; 28 III 4 часа при -4° ; 29 III 3 часа при -4° и 1 час при -5° . Сохранилось 87% растений (20 из 23).

5. Воронежская 76. Фаза 3—4 листьев; 14 III 4 часа при -4° ; 15 III 2 часа при -4° и 2 часа при -5° ; 17 III 4 часа при -5° . Сохранилось 28% растений (7 из 24).

6. Безенчукская 41. Фаза 5—6 листьев; 15 III 4 часа при -4° ; 16 и 22 III 2 часа при -4° и 2 часа при -5° ; 20, 23 и 24 III по 4 часа при -5° . Сохранилось 82% (18 из 22).

7. Безенчукская 41. Фаза 3—4 листьев; 12 III 4 часа при -4° ; 17 III 4 часа при -5° и восточном ветре. Сохранилось только 4% растений (1 из 25).

8. ВИР-25. Фаза 3—4 листьев; 13 III 4 часа при -4° ; 14 и 15 III по 2—3 часа при -4° и 1 час при -5° ; 22 III по 2 часа при -4° и при 5° ; 20 и 24 III 4 часа при -5° . Сохранилось 100% растений (16).

9. ВИР-25. Фаза 3—4 листьев; 20 III 4 часа при -5° . Сохранилось 50% растений (5 из 10).

Приведенные данные показывают, что даже при выдерживании в течение довольно длительного времени при температуре до -5° часть закаленных растений кукурузы остается живыми и сохраняет все листья, особенно в тихую погоду без холодного северного или северо-восточного ветра. Таким образом становится вполне реальным отбор растений на повышенную морозостойкость в процессе селекции кукурузы.

Но такую выносливость к прямому воздействию мороза нужно четко отделять от явления, наблюдавшегося весной 1955 г. в Сибири (¹). При весенних заморозках порядка -5 , -6° все растения кукурузы погибли, листочки почернели, увяли и полегли, но в дальнейшем растения вновь отросли и нормально закончили вегетацию.

По сообщению А. Т. Белозорова (¹), в районе Славгорода в Алтайском крае кукуруза отросла даже после заморозка -7° . В этих случаях надземная часть растения гибнет, но если семена заделывались достаточно глубоко (не менее чем на 5—6 см) и если отмерзают только первые 2—3 листа, вполне возможно возобновление роста следующих листьев, защищенных в момент заморозка достаточным слоем почвы. Эту своеобразную способ-

сть кукурузы к повторному отрастанию, обусловленную значительным
пасом питательных веществ эндосперма, нельзя смешивать с относи-
тельной морозостойкостью растений, имеющей особенную ценность при
лекции кукурузы для новых районов Казахстана и Сибири.

Карагандинская сельскохозяйственная
опытная станция

Поступило
16 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сборн. Кукуруза в 1955 г., Районы Урала, Северн. Казахстана, Сибири и Дальн.
стока, в. 4, М., 1956. ² И. Г. Р и т у с, Растениеводство, М., 1952. ³ В. Н. С т е
н о в, Докл. Моск. с.-х. Акад. им. А. К. Тимирязева, в. 3 (1946). ⁴ М. И. Х а д ж и
в, Теоретические основы селекции растений, Д., 1935. ⁵ И. В. Я к у ш к и н, Ра-
ниеводство, М., 1947.

И. А. БУЛЫГИН и З. Д. ЩАННИКОВА

ИНТЕРОЦЕПТИВНЫЕ УСЛОВНЫЕ РЕФЛЕКСЫ С МОЧЕВОГО ПУЗЫРЯ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ ГРУДНОГО ОТДЕЛА СПИННОГО МОЗГА

(Представлено академиком К. М. Быковым 18 III 1957)

Было показано ⁽²⁾ в согласии с некоторыми литературными данными ^(1, 5, 6, 8, 10, 11), что полная перерезка и даже удаление спинного мозга от 5—6-грудных позвонков до крестцового отдела не исключает возможность безусловных интероцептивных влияний с мочевого пузыря на кровяное давление в сонной артерии, дыхание, снуоотделение и движения головы собаки. На этом основании, в соответствии с морфологическими данными Д. М. Голуба ⁽⁴⁾, нами ⁽²⁾ было сделано заключение о существовании не только прямых (основных) афферентных путей мочевого пузыря, вступающих в спинной мозг в области крестцового отдела (как показала морфология Е. К. Плечкова, ⁽⁷⁾) и соединяющихся с головным мозгом по внутрицентральному восходящим путям, — но и путей окольных (дополнительных) поднимающихся вверх по симпатическим цепочкам и экстрамуральным симпатическим ганглиям и сплетениям. При этом были высказаны соображения о том, что окольные афферентные пути образуются как соматическими афферентными волокнами, являющимися отростками афферентных клеток высоко расположенных (выше места разрушения спинного мозга) межпозвоночных спинальных ганглиев, так и симпатическими афферентными путями, начинающимися в мочевом пузыре клетками второго типа Догеля.

В дальнейшем в нашей лаборатории Р. А. Якимович ⁽⁹⁾ было установлено, что по указанным окольным афферентным путям интероцептивные влияния с мочевого пузыря могут передаваться и к коре больших полушарий. Это выражается как в изменении экстероцептивных условных отрывательных рефлексов под влиянием растяжения мочевого пузыря кроликов с перерезанным спинным мозгом (на границе грудного и поясничного отдела), так и в сохранении у них интероцептивных (с мочевого пузыря) условных отрывательных рефлексов*. В связи с этим возникла необходимость выяснить вопрос о том, как высоко могут подниматься афферентные волокна, образующие окольные афферентные пути, по которым передаются интероцептивные влияния на кору головного мозга. С этой целью мы изучали возможность сохранения интероцептивных отрывательных условных рефлексов с мочевого пузыря у кроликов с удаленным грудным отделом спинного мозга. Размер удаленного участка контролировался последующим (после окончания опытов) вскрытием полости спинного мозга.

Предварительно кроликам накладывались хронические фистулы мочевого пузыря, затем производилась операция удаления спинного мозга. Ввиду того что кролики с большим трудом переносили указанную операцию у них предварительно (за 1—3 мес.) производилась операция перерезки спинного мозга на границе грудного и поясничного отделов. После такой подготовки они легче переносили основную операцию и реже погибали.

* При частичном повреждении (задние столбы) спинного мозга собаки сохранение условных интероцептивных рефлексов с тонкого кишечника наблюдал Л. С. Гамбарян (1953).

Перед выработкой интероцептивных условных рефлексов проверялся порог безусловного висцеро-моторного рефлекса в виде появления движений животного в ответ на растяжение мочевого пузыря резиновым баллончиком, наведенным через фистулу. Растяжение производилось и градуировалось с помощью шприца, соединенного резиновой трубкой с баллончиком. В качестве условного сигнала применялось слабое растяжение мочевого пузыря, которое само по себе не вызывало двигательной реакции живот-

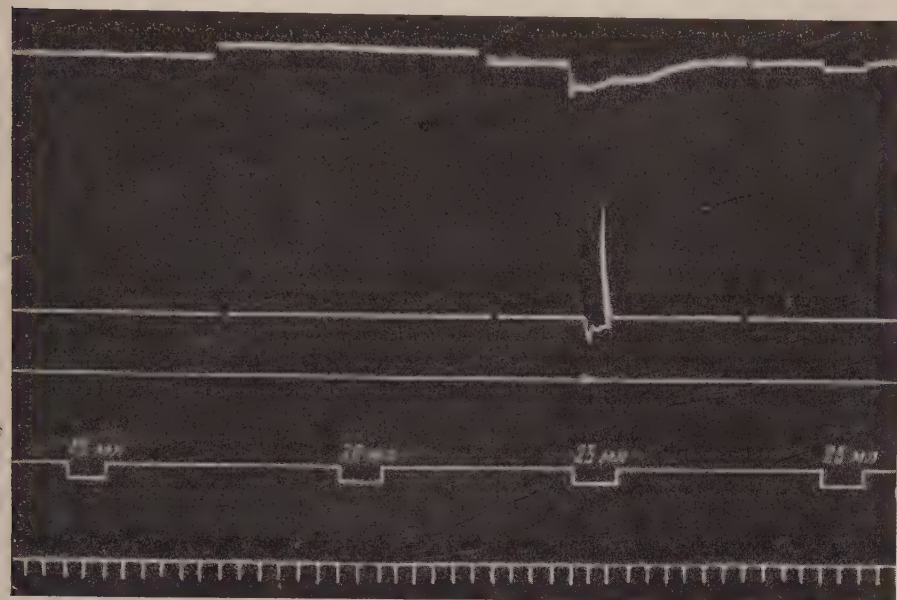


Рис. 1. Влияние различной степени (15—25 мл) растяжения мочевого пузыря, предпринятого с целью определения порога безусловного висцеро-моторного рефлекса у кролика с перерезанным спинным мозгом. Кролик № 1, опыт от 22 VI 1956 г., на 6 день после перерезки спинного мозга на границе грудного и поясничного отделов. Обозначения сверху вниз: запись дыхания, отряхивательных движений головы, общих движений передней части туловища кролика (актограмма), отметка растяжения мочевого пузыря и отметка времени — 5 сек. Цифрами здесь и на рис. 2, 3 обозначено количество воздуха, накачиваемого в резиновый баллончик, находящийся в мочевом пузыре.

го. Подкрепление производилось (через 10 сек. от начала растяжения мочевого пузыря) раздражением уха кролика индукционным ударом (сила тока 10 см, напряжение в первичной цепи 4 в), вызывавшим движения головы, общие движения и изменения дыхания, которые регистрировались на кимографе (по методике А. А. Волохова и Г. А. Образцовой⁽³⁾).

Интероцептивные условные рефлексы вырабатывались в одних случаях до перерезки спинного мозга, в других после перерезки. После же удаления спинного мозга производилась лишь проверка сохранения ранее выработанных условных рефлексов. В течение опыта применялось до 6—7 сочетаний. Интервалы между раздражителями в опыте были непостоянны (во избежание образования условного рефлекса на время) и колебались от 2—3 до 6 мин. Чтобы исключить наблюдающееся у таких животных перерастяжение стенки мочевого пузыря большим количеством мочи, последний постоянно дренировался вставленной в него через фистулу стерильной резиновой трубкой. Результаты опытов представлены на кимограммах (рис. 1—3).

Как видно из рис. 1, относительно слабое растяжение мочевого пузыря (20 мл воздуха, накачиваемые в баллончик, находящийся в мочевом пузыре) само по себе не вызывает появления двигательной реакции животного, у которого перерезан спинной мозг на границе грудного и поясничного

отделов. Оно иногда лишь слабо изменяет (учащает) дыхание кролика. Двигательная реакция у этого кролика наблюдалась (и то не всегда) при более сильном растяжении мочевого пузыря, вызванном накачиванием 25 мл и более воздуха. Если же слабое растяжение мочевого пузыря, которое само по себе не вызывает двигательной реакции, сочетать с раздражением

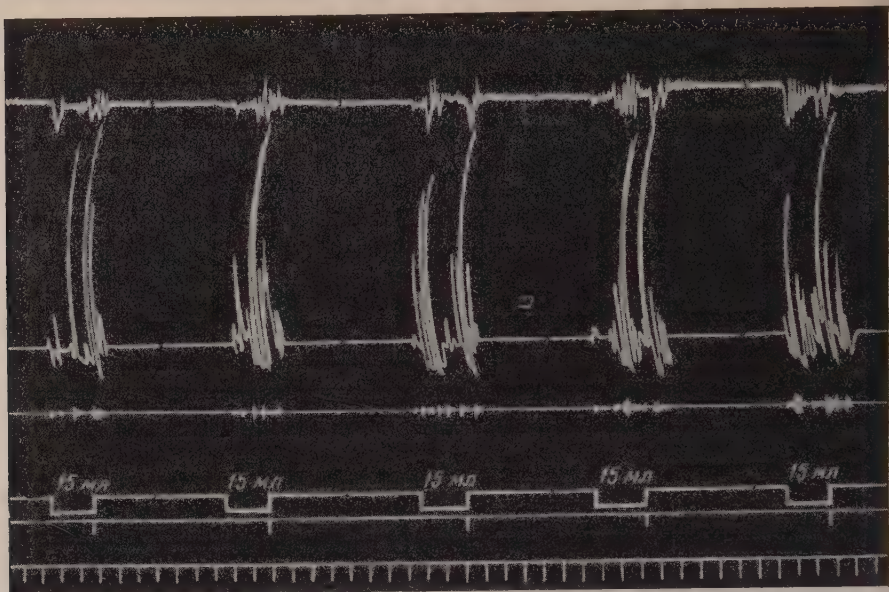


Рис. 2. Условные интероцептивные отряхивательные рефлексы, вызываемые слабым растяжением мочевого пузыря (15 мл), подкрепляемым раздражением током уха у кролика с перерезанным спинным мозгом. Кролик № 1, опыт от 4 VII 1956 г., на 20 день после перерезки спинного мозга и 11 опытный день после начала выработки интероцептивных условных рефлексов.

Обозначения сверху вниз: запись дыхания, движений головы, общих движений, отметка условного интероцептивного сигнала, отметка безусловного раздражения уха током, отметка времени

уха кролика электрическим током, то оно становится сигналом оборонительной реакции и сопровождается резким изменением дыхания, отряхивательными движениями головы и общедвигательной реакцией кролика (с перерезанным спинным мозгом) еще до действия электрического тока (рис. 2).

Условная интероцептивная реакция, как и в норме (в согласии с данными Р. А. Якимович), обнаруживается на 3 опытный день после 15—17 сочетаний условного и безусловного раздражителей. Через 5—6 опытных дней она становится более постоянной и сильнее выраженной, наступающей в среднем через 1—18 сек. после начала действия интероцептивного условного сигнала. Указанный интероцептивный условный рефлекс сохраняется и после удаления грудного отдела спинного мозга (рис. 3). При этом мы не заметили каких-либо существенных особенностей, отличающих условные интероцептивные рефлексы этих животных от рефлексов, наблюдающихся у кроликов с перерезанным спинным мозгом.

Можно было предположить, что описанная условная реакция является не интероцептивной, а экстероцептивной, связанной с возможным действием слабых шумов, вызываемых шприцем при введении в мочевой пузырь воздуха. Для того чтобы исключить это возражение, во время опыта с выработкой и закреплением условных интероцептивных рефлексов систематически проводились специальные контрольные пробы, во время которых производились все манипуляции, связанные с растяжением мочевого пузыря, но исключалась возможность его растяжения, так как воздух выпускался из системы трубок наружу (мнимое растяжение). При это

занное мнимое растяжение никогда не подкреплялось током. Во всех случаях мы никогда не видели появления описанной выше двигательной и дыхательной реакции, тогда как на истинное растяжение мочевого

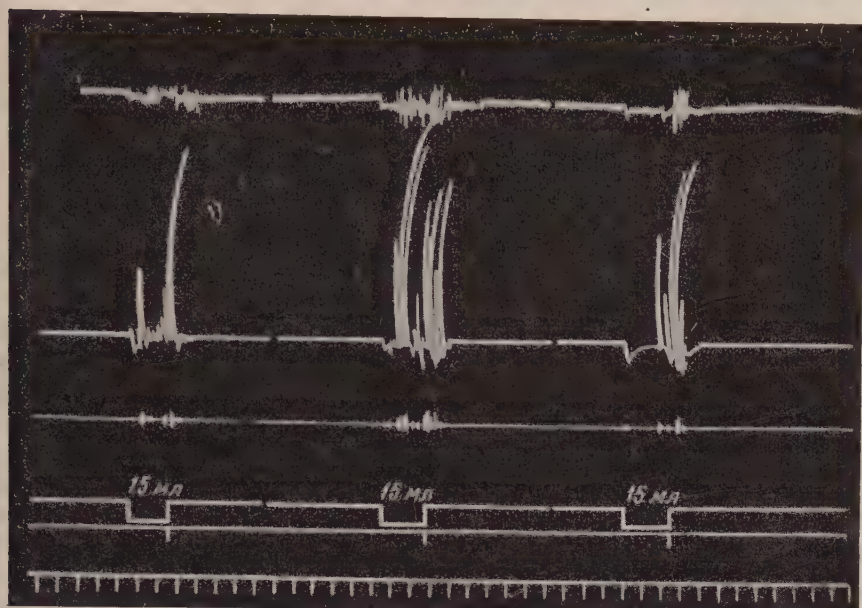


Рис. 3. Условные интероцептивные отряхивательные рефлексы у кролика с удаленным грудным отделом спинного мозга. Кролик № 1, опыт от 21 VII 1956 г., на 5 день после удаления спинного мозга.

пузыря (которое всегда подкреплялось электрическим ударом в ухо) она появлялась регулярно у всех кроликов.

Отсюда следует, что указанная условная реакция является интероцептивной, а не экстероцептивной. Однако это не исключает возможности сохранения у кроликов с удаленным грудным отделом спинного мозга экстероцептивных условных рефлексов. Так, если выработать отряхивательный условный рефлекс на слабое электрическое раздражение задней лапы, закрепляемое электрическим раздражением уха кролика, то указанный рефлекс сохранится и после удаления грудного отдела спинного мозга. Таким образом приведенные экспериментальные данные, в согласии с другими наблюдениями нашей лаборатории, показывают, что после разделения значительных участков спинного мозга по окольным афферентным путям могут осуществляться функциональные связи мочевого пузыря (как удобной интероцептивной модели) с корой головного мозга и что периферические волокна, образующие указанные окольные пути, вступают в центральную нервную систему и выше грудного отдела спинного мозга.

Институт физиологии
Академии наук БССР

Поступило
18 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Булыгин, Труды ВММА, т. XVII, 63, 1949; физиол. журн. СССР, **41**, 635 (1955).
- ² И. А. Булыгин, К. Ф. Зорина-Цикина, Тр. Инст. физиол. АН БССР, **1**, 129 (1956); Тез. докл. на Республ. конф. физиологов, биохимиков, фармакологов и морфологов БССР, 1955, стр. 15.
- ³ А. А. Волохов, Г. А. Образцова, Докл. экспер. биол. и мед., **36**, в. 3, 68 (1953).
- ⁴ Д. М. Голуб, Сборн. Вопросы морфологии периферической нервной системы, 7, Изд. АН БССР, 1949.
- ⁵ Т. П. Гугель-Розова, Д. Н. Душко, Е. И. Синельников, Физиол. журн. СССР, **19**, 444 (1955).
- ⁶ И. М. Джексон, Бюлл. экспер. биол. и мед., **28**, 350 (1949).
- ⁷ Е. К. Плещинский, Сборн. Морфология чувствительной иннервации внутренних органов, 1948, стр. 163.
- ⁸ В. Тонких, Русск. физиол. журн., **8**, 43 (1925).
- ⁹ Р. А. Якимович, Цит. по Т. 1.
- ¹⁰ Th. Wernoe, Pflug. Arch., **210**, 1 (1925).
- ¹¹ E. Kehrger, Arch. f. Gynaekol., **169** (1910).

Л. С. ГАМБАРЯН

К ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПОВРЕЖДЕННОГО ДВИГАТЕЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком К. М. Быковым 13 III 1957)

Результаты исследований прежних лет по изучению функции двигательного анализатора при тех или иных степенях повреждения его морфологической структуры позволили нам установить, что двигательные пищевые электрооборонительные экстеро- и интероцептивные условные рефлексы могут сохраняться и заново вырабатываться как после перерезки задних столбов спинного мозга (^{4, 5}), так и после их удаления на протяжении нескольких сегментов (^{6, 8}). Более того, установлено, что у животных, у которых ампутиацией одной передней и противоположной задней конечности вызвана функциональная перестройка в нервной системе, повреждение проводниковой части двигательного анализатора (удаление задних столбов) не приводит к сколько-нибудь существенным нарушениям локомоторного акта*. После указанного разобщения путей проприоцептивной сигнализации животные, выйдя из наркоза, передвигаются на двух конечностях так же ловко, как и до операции (⁹). Основываясь на этих данных и на данных других исследований (^{3, 12, 13, 15-17}), мы сделали заключение (^{1, 2, 5, 9}), что проводниковая часть двигательного анализатора представлена не только в задних столбах, как предполагалось до этого, но и в других отделах спинного мозга. Если это так, то представляло интерес выяснить, в каких взаимоотношениях находятся указанные дополнительные проприоцептивные пути с рассеянными элементами коркового отдела двигательного анализатора. Для решения поставленного вопроса проведены исследования, в которых изучались двигательные условные рефлексы при поэтапном повреждении как задних столбов, так и ядерных зон двигательного анализатора в коре головного мозга.

Опыты проводились на трех собаках в возрасте 2—3 лет и одном щенке в возрасте 5—6 мес. Оперативное повреждение отделов двигательного анализатора производилось в различной последовательности.

У собаки Тучки предварительно были выработаны электрооборонительные условные рефлексы с левой задней конечности, а затем произведено удаление *gyr. sigmoid. sin.* Левостороннее удаление ядерной зоны двигательного анализатора привело к типичным двигательным расстройствам. В первые послеоперационные дни движения конечностей правой стороны были атактичными. Согнутые в нижних суставах, лапы долго оставались в таком положении. При ходьбе собака совершала маневренные движения в левую сторону. Наблюдалось нарушение зрения правого глаза: собака правой стороной морды ударялась о встречающиеся преграды, не замечая их. На 9 сутки, когда почти не замечалось нарушений в походке животного, был поставлен первый послеоперационный опыт. Условные рефлексы оказались налицо, хотя их величина была несколько пониженной. На 18 день после первой операции у собаки было произведено удаление задних столбов спинного мозга в области 6-го — 9-го грудных позвонков. Через два часа после операции с

* Исследования проведены совместно с Г. Е. Григоряном.

ка уже могла ходить, а в опыте на следующий день давала условнорефлекторную реакцию (рис. 1, а). У животного наблюдалась лишь атактичность ижжений задних конечностей. Спустя 10 дней после второй операции

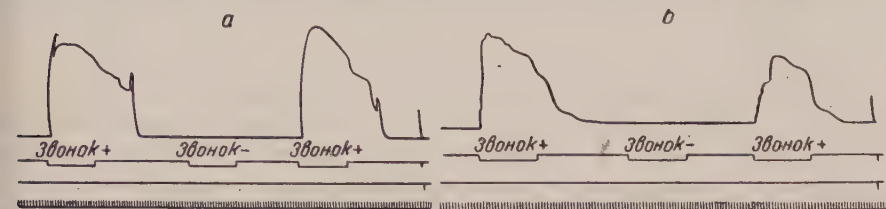


Рис. 1. Условные электрооборонительные рефлексы у собаки Тучки. Сверху вниз: запись двигательной реакции конечности, отметка условного раздражения, отметка безусловного раздражения, отметка времени, 5 сек.

Тучки была удалена сигмовидная извилина с правой стороны. На 3 день после этого собака, поставленная на ноги, могла передвигаться резко приподнимая конечностями. На 6 день был проведен опыт с условными рефлексами. При этом обнаружилось, что на все условные раздражения собака реагировала сгибанием правой

задней лапы, в которой условный рефлекс вообще не вырабатывался — компенсаторная условная реакция (11). В ранке собака висла на лапках. Конечности при этом располагались в стороны и назад. При походке совершала резкие движения, приподнимала лапы. В опыте, поставленном после 10-дневного перерыва, у собаки выявилась новая форма условной реакции: на все положительные сигналы она поднимала обе задние конечности, свисая с лапками. Подобная ответная условная реакция сохранялась и в дальнейшем. Двигательная реакция в этот период отличалась тем, что собака на условный раздражитель медленно сгибала конечности и так же медленно разгибала их (рис. 1, б). После всех трех операций Тучка в ответ на вытянутую руку с пищей поднималась на задние конечности и передвигалась на них так же, как и до операции.

Макроскопическое исследование головного мозга животного показало, что с правой стороны полностью было удалено IV поле и частично прилегающие к нему отделы VI поля (до s. orbitalis). С левой стороны (рис. 2) полностью отсутствовало IV поле и примыкающие к нему отделы I — III и VI полей (по схеме Гуревича и Быховской). Микроскопическим анализом, проведенным И. И. Фигуриной, установлено, что в глубине борозд сохранились

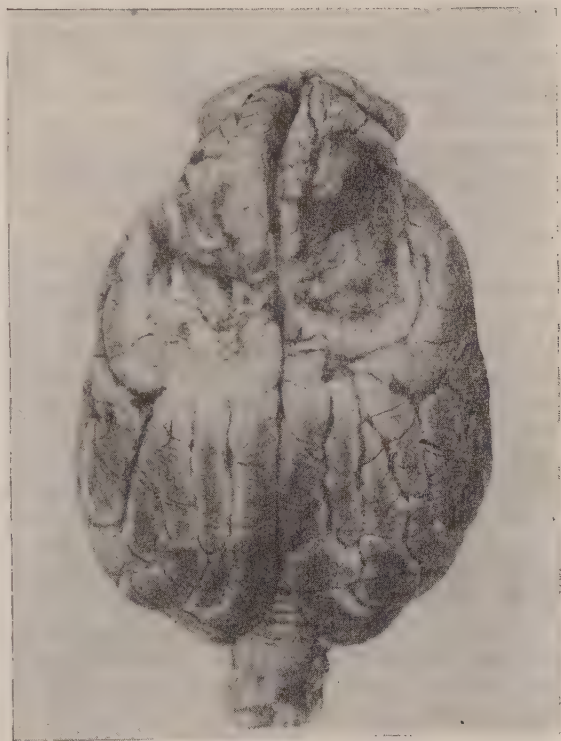


Рис. 2. Головной мозг собаки Тучки

участки неповрежденной коры. В спинном мозгу полностью отсутствовали задние столбы и задние рога.

У собаки Безушего были выработаны электрооборонительные условные рефлексы с левой задней конечности, а затем и с правой. После достаточного упрочения условных рефлексов были удалены задние столбы в области 5-го — 8-го грудных позвонков, а спустя 16 дней после этого произведена двусторонняя экстирпация сигмовидной извилины больших полушарий. Не останавливаясь на подробном описании результатов, отметим, что после удаления задних столбов условные рефлексы не подверглись каким-либо изменениям. Животное четко реагировало на все условные сигналы сгибания той конечности, к которой прикреплялись электроды. После же экстирпации сигмовидных извилин на 6 день у собаки восстановились условные рефлексы с левой задней лапы, однако с правой они отсутствовали. Независимо от места прикрепления электродов собака поднимала левую заднюю конечность. Первые условная реакция с правой конечности у Безушего появилась через 1,5 мес. после экстирпации. Однако в этот период собака часто на условные сигналы поднимала обе задние конечности, свисая на лямках. Макроскопическим исследованием обнаружено, что в обоих полушариях полностью были разрушены *gug. cruciat. ant.* и большая часть *gug. cruciat. post.* Микроскопическим анализом установлено, что в спинном мозгу полностью отсутствовали задние столбы и задние рога.

У щенка Гаруна электрооборонительные условные рефлексы были выработаны после удаления задних столбов. С упрочением последних была разрушена сигмовидная извилина справа, а через 15 дней — слева. После обеих операций у животного восстанавливались выработанные до этого условные двигательные рефлексы. Обследование головного мозга установлено, что повреждения коры были неглубокие и находились в пределах сигмовидных извилин. В спинном мозгу полностью отсутствовали задние столбы и задние рога.

У собаки Амара до начала выработки условного рефлекса была удалена сигмовидная извилина левого полушария, а через 20 дней — правого. При операции были приняты меры, чтобы полнее и шире удалить мозговую ткань. Исследования показали, что с обеих сторон были разрушены сигмовидные извилины, а с правой стороны и *gug. согonalis*. Несмотря на такое разрушение мозговой ткани у собаки удалось выработать условный электрооборонительный рефлекс с правой задней конечности. Однако выработанная реакция не всегда проявлялась с одинаковой четкостью и постоянством. Спустя 26 дней после второй операции у собаки были удалены задние столбы в области нижних грудных сегментов на протяжении 5 см. На следующий день собака могла ходить, однако лапы подвергивались, задние конечности задевали передние и т. д. Условные рефлексы отсутствовали. Так как правая задняя конечность оказалась более пораженной, то с 10 дня после операции мы начали выработку условного рефлекса с левой задней лапы. После месячной работы с животным удалось получить условный рефлекс с левой конечности. Однако условная реакция, проявлявшаяся в основном в виде отдергивания конечности, быстро угасала (рис. 3). После ряда подкреплений угасший рефлекс появлялся вновь, но имел большой латентный период. В конце 2 месяца при переносе электродов на правую конечность удалось (после двух подкреплений) получить условную реакцию и с этой ноги, однако в дальнейшем собака стала путать конечности, поднимая то левую, то правую. При гистологическом исследовании спинного мозга обнаружено, что полностью были удалены задние столбы, разрушены задние рога и серая спайка с центральным каналом.

Обобщая результаты исследований, можно заключить, что при разрушении основной части ядерных зон двигательного анализатора коры и нарушении целостности задних столбов у животных могут образовываться новые и проявляться ранее выработанные условные двигательные рефлексы. Однако последние, в зависимости от степени повреждения мозговой ткани, могут

еть различную прочность, четкость и форму проявления. Быстрая угашае-
сть условной реакции у Амара может быть поставлена в связь с появлением
оможения в силу быстрой истощаемости корковых клеток, а возможно и
резкого понижения афферентной сигнализации осуществляемого движе-
я (1).

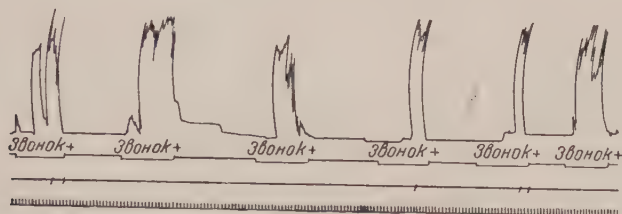


Рис. 3. Условные двигательные рефлексы у собаки Амара
после трех операций. Объяснения см. рис. 1

Результаты исследования в совокупности с ранее опубликованными ма-
териалами (1,2,4-9), а также данными других авторов (3,10,12-17) позволяют
рассмотреть старые представления о структуре двигательного анализатора
дают возможность более полно представить его строение. В соответствии
изложенным к схеме морфологической структуры двигательного анализа-
ра в настоящее время может быть добавлено наличие проводящих путей
его анализатора не только в задних, но и в боковых и передних столбах
спинного мозга

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР
и Физиологическая лаборатория
Института акушерства и гинекологии
Министерства Здравоохранения АрмССР

Поступило
8 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Sch. A i r a p e t j a n z, Die höhere Nerventätigkeit und die Rezeptoren der inneren Organe, Berlin, 1956. ² Э. Ш. Айрапетьянц, Доклады на 20 Международном конгрессе физиологов в Брюсселе, Москва, 1956. ³ В. М. Бехтерев, Основы учения о функциях мозга, в. III, СПб., 1905. ⁴ Л. С. Гамбарян, ДАН, 84, № 5 (1952). ⁵ Л. С. Гамбарян, Условные рефлексы у собак после высокой перерезки задних столбов спинного мозга, Изд. АН АрмССР, 1953. ⁶ Л. С. Гамбарян, ДАН, 98, № 2 (1954). ⁷ Л. С. Гамбарян, ДАН, 105, № 5 (1955). ⁸ Л. С. Гамбарян, ДАН, 109, № 1 (1956). ⁹ Л. С. Гамбарян, К вопросу о локализации функций в спинном мозгу, Ереван, 1956. ¹⁰ И. П. Павлов, Полн. собр. тр., 3, 1949. ¹¹ В. П. Протопопов, Времен. психоневрология, № 1 (1931). ¹² A. Brodal, F. Walberg, Arch. of Neurol. and Psych., 68, № 6 (1952). ¹³ A. Brodal, B. R. Kaada, J. Neurophysiol., 16, № 6 (1953). ¹⁴ G. Vrbova, E. Gutmann, Physiol. Bohemoslov., 5 (1956). ¹⁵ E. Gardner, R. Noer, Am. J. Physiol., 168, № 2 (1952). ¹⁶ E. Gardner, B. Haddad, J. Physiol., 172, № 2 (1953). ¹⁷ F. Morin, Am. J. Physiol., 172, № 2 (1953).

Б. А. КУДРЯШОВ, Т. М. КАЛИШЕВСКАЯ, В. Е. ПАСТОРОВА
и М. Е. ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ

НЕДОСТАТОЧНОСТЬ ПРОТРОМБОКИНАЗЫ КРОВИ И ТРОМБОТРОПИНА У СПЛЕНЭКТОМИРОВАННЫХ КРЫС

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 5 X 1956)

Ранее ⁽¹⁾ нами было показано, что полное удаление селезенки у животных ведет к резкому снижению тромбопластической активности крови. Одновременно с этим наблюдается некоторая потеря прочности капиллярных сосудов.

Настоящее исследование посвящено изучению тех непосредственных причин, следствием которых является катастрофическое падение тромбопластической активности крови после экспериментальной спленэктомии у крыс.

Тромбопластическая активность крови находится в зависимости от количества и качества протромбокиназы кровяных пластинок (фактора 3, кровяных пластинок ⁽²⁾) и от уровня содержания тромботропина в плазме ⁽³⁾. В связи с этим во вновь проведенных экспериментах основное внимание было сосредоточено на изучении количества кровяных пластинок и находящегося в них «заряда» протромбокиназы, а также на определении концентрации тромботропина в плазме на разных этапах опыта. Кроме того, изучалось изменение числа эритроцитов, процента гемоглобина и протромбина. Одновременно с этим определялась прочность капиллярных сосудов до и после спленэктомии.

Материал и методика. Работа была проведена на белых крысах весом от 150 до 180 г. У 262 животных в асептических условиях под эфирным наркозом была полностью удалена селезенка. У 149 крыс, в тех же условиях, с целью контроля, была удалена только половина селезенки при сохранении хорошего кровоснабжения оставшейся в организме части органа. Одновременно с прооперированными животными под наблюдением находилось 145 здоровых крыс того же веса. Нормальные животные служили дополнительным контролем. Все крысы содержались на естественной полноценной пище.

Кровь, необходимая для изучения белковых тромбогенных компонентов и форменных элементов, бралась из яремной вены шприцем ранее разработанным способом ⁽³⁾. Ипользованный метод определения тромбопластической активности крови был опубликован ⁽²⁾, так же как и методы определения тромботропина ⁽⁴⁾ и протромбина ⁽³⁾. Прочность капилляров изучалась теми же приемами, как и в работе ⁽¹⁾. Число кровяных пластинок определялось по методу Фолио. Мазки крови окрашивались по Романовскому. Подсчет эритроцитов производился в камере Горяева. Концентрация гемоглобина (в процентах) определялась по методу Сали.

Результаты эксперимента. Известно ⁽¹⁾, что после спленэктомии у крыс наблюдается наиболее резкое снижение тромбопластической активности крови между 6 и 9 днями после операции. Вновь проведенные эксперименты на значительном материале подтвердили эти данные. Как видно из табл. 1, полное удаление селезенки, в отличие от удаления половины органа, приводит к значительной потере тромбопластической активности крови через 6—8 дней после спленэктомии. У контрольных животных

двергнутых частично удалению селезенки, и у нормальных крыс никаких существенных изменений в тромбопластической активности крови в течение указанного срока опыта не наблюдалось.

К 18—25 дню опыта у большинства выживших спленэктомированных крыс (при значительной индивидуальной вариабельности) наблюдалось восстановление тромбопластической активности крови почти до нормального физиологического уровня. Полная спленэктомия неизбежно вела к гибели части животных к 5—8 дню опыта, в то время как после частичной спленэктомии это явление не наблюдалось. Так, из 262 спленэктомированных крыс погибло 71 животное, а из 149 крыс с частично удаленной селезенкой — только одно. Интересно отметить, что у спленэктомированных крыс концентрация протромбина, как правило, оставалась неизменно нормальной, но в отдельных случаях наблюдалось почти полное исчезновение в плазме протромбина, что всегда являлось очень плохим прогностическим признаком.

Таблица 1

Средние данные по изменению тромбопластической активности (в %) крови у крыс после полной и частичной спленэктомии

Группа животных	Число животных	Дни после операции	
		7—8	16—26
Неоперированные	62	91,5	98,0
Сплениэктомированные	128	21,3	83,5
С удаленной половиной селезенки	92	92,3	89,2

Изучение концентрации тромботропина в плазме подопытных животных показало, что полная спленэктомия, в отличие от частичной, ведет к гипотромботропинемии. В среднем на 7—12 день опыта содержание тромботропина падает до 40% и вновь возвращается к физиологическому уровню к 21 дню эксперимента (табл. 2).

Известно, что биосинтез тромботропина в организме животных находится под контролем витамина К⁽⁴⁾. Исходя из этого, спленэктомированным животным, страдающим гипотромботропинемией, был введен

Таблица 2

Средние данные по изменению уровня концентрации тромботропина (в %) в плазме крыс после полной и частичной спленэктомии

Группа животных	Число животных	Дни после операции		
		7—8	12	21
Неоперированные	40	98,5	95,0	96,0
Сплениэктомированные	52	46,0	38,0	91,0
С удаленной половиной селезенки	55	96,5	94,0	100

аренерально препарат витамина К. Часть крыс получила большие дозы 2-метил-1, 4-афтохинона (по 2 мг на 200 г веса тела), другая часть — небольшие дозы синкавита (по 0,01 г, дважды, на 200 г веса тела). У 18 спленэктомированных крыс, получивших препараты витамина К, через 4 часа после инъекции концентрация тромботропина восстановилась до физиологического уровня. У 14 таких же крыс, служивших контролем и не получивших препарата витамина К, за те же 24 часа концентрация тромботропина, в среднем, снизилась еще на 15%.

Несмотря на восстановление концентрации тромботропина у подопытных крыс, получивших витамин К, до физиологического уровня, у них сохранилась по-прежнему низкая тромбопластическая активность крови. Это

свидетельствует о том, что наблюдающееся снижение концентрации тромбоцитопина до 40% при спленэктомии не является единственной и ведущей причиной катастрофического падения тромбопластической активности крови.

Это обстоятельство вынудило нас обратить особое внимание на изучение протромбокиназы кровяных пластинок (фактор 3) — того второго послетромботропина агента, от которого находится в зависимости образование кровяной тромбокиназы (2).

Как видно из данных табл. 3, после полной спленэктомии, на 7—8 день после операции (в отличие от частичного удаления селезенки) значительно снижается число эритроцитов в крови подопытных животных. На этом фоне у спленэктомизированных крыс резко возрастает относительное количество кровяных пластинок (табл. 3).

Таблица 3

Средние данные по изменению количества эритроцитов, гемоглобина и кровяных пластинок в крови крыс после полной и частичной спленэктомии

Группа животных	Число животных	Число эритроцитов и содержание гемоглобина*				Число животных	Число кровяных пластинок			
		до операции	дни после операции				на 1000 эритроцитов		на 1 мм ³ крови (в млн.)	
			8—9	17	27—36		до операции	—8 дней после операции	до операции	7—8 дней после операции
Неоперированные	22	7,86 72,8	7,50 64,5	7,68 67,1	8,64 69,5	10	137	132	1,128	1,309
Спленэктомированные	44	7,80 70,7	3,12 28,5	4,95 53,8	5,11 55,6	40	127	622	0,976	1,783
С удаленной половиной селезенки	13	7,67 68,7	7,20 65,0	7,49 66,6	8,52 68,5	37	128	154	1,128	1,174

* Над чертой — эритроциты в млн. в 1 мм³ крови, под чертой — гемоглобин в %.

При пересчете количества кровяных пластинок на 1 мм³ крови выясняется, что, по-видимому, имеет место некоторое абсолютное увеличение числа пластинок на 7—8 день после полной спленэктомии. При частичном удалении селезенки этого явления не наблюдается. Следовательно, нельзя объяснить потерю тромбопластической активности крови у спленэктомизированных крыс количественным недостатком кровяных пластинок — они содержатся в избытке.

При изучении активности протромбокиназы в кровяных пластинках подопытных и контрольных крыс было установлено, что в проактивированном тромбоцитопином экстракте из пластинок, выделенных из одинакового объема крови, возникает разное количество тромбокиназы. Если принять за 100% среднюю активность тромбокиназы, полученной из пластинок нормальных крыс, то та же активность тромбокиназы спленэктомизированных животных выразится только 16%, а частично спленэктомизированных животных примерно 75%. Следовательно, после полного удаления селезенки возникает острый дефицит кровяной протромбокиназы (фактора 3 кровяных пластинок), в связи с чем при свертывании крови не возникает в достаточном количестве тромбокиназы крови, несмотря на обилие кровяных пластинок. В работе (1) было установлено, что спленэктомия приводит к некоторому снижению прочности капилляров. Это наблюдение было вновь подтверждено.

Каков механизм возникновения дефицита кровяной протромбокиназы у крыс при спленэктомии? Возможно, что образование кровяной протром-

киназы (фактора 3 кровяных пластинок) находится в непосредственной зависимости от функции селезенки. Однако можно также допустить, что связи с почти поголовным носительством у лабораторных крыс скрытой инфекции *Bartonella muris* ⁽⁶⁾, после удаление селезенки приводит, вследствие активного развития инфекционного процесса, к токсическому, блокирующему образованию протромбокиназы крови. Нижеследующий эксперимент заставляет с принятием вторую точку зрения. Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что введение новарсенола спленэктомизированным крысам сохраняет у них тромбопластическую активность крови на нормальном физиологическом уровне. Известно, что новарсенол подавляет развитие бартонеллоза у животных ⁽⁸⁾.

Полученные данные свидетельствуют о том, что возникающая у крыс недостаточность протромбокиназы крови (фактора 3 кровяных пластинок) после полной спленэктомии обусловлена инфекционным агентом (бартонеллоз). Следовательно, неполноценность кровяных пластинок в отношении содержания в них протромбокиназы (фактора 3) может возникать вследствие инфекционных токсикозов. Устранение этого явления возможно путем использования средств, ликвидирующих инфекцию.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Кудряшов, Т. М. Калишевская, В. Е. Пасторова, ДАН, 107, 5 (1956). ² Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, ДАН, 98, 815 (1954). ³ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, А. А. Пугачева, Бюлл. Эксп. Биол. и мед., 11, (1941). ⁴ Б. А. Кудряшов, ДАН, 60, 1469 (1948). ⁵ N. Alkjaersig, T. A. Seegers, Am. J. Physiol., 181, 304 (1955). ⁶ И. В. Колпаков, О гуморальных влияниях селезенки, Л., 1938.

Таблица 4

Средние данные по изменению тромбопластической активности (в %) крови у крыс после полной спленэктомии без введения и с введением новарсенола (по 3 мг на крысу перед операцией)

Группа животных	Число животных	Дни после операции	
		7—8	12
Неоперированные	13	94	94
Спленэктомизированные	8	40	44
Спленэктомизированные, получившие по 3 мг новарсенола	15	94	93
Неоперированные, получившие по 3 мг новарсенола	24	94	95

Г. М. ИГНАТЬЕВА

**МОРФО-ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗЫ
ВЫЛУПЛЕНИЯ СЕВРЮГИ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
ИНКУБАЦИИ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 20 II 1957)

В литературе имеются противоречивые указания о зависимости стадии выклева осетровых рыб от температуры. По одним данным, личинки вылупляются при различных температурах инкубации на одинаковой стадии развития ⁽¹⁾, по другим — на разных ⁽²⁻⁴⁾. Поскольку выход зародышей из оболочек связан с деятельностью железы вылупления, представлялось интересным проследить, как сказывается температура инкубации на морфологии и функции железы вылупления. Одновременно такое исследование дало бы дополнительный материал по вопросу о стадии выклева личинок при разных температурах.

Исследования проводились на пяти партиях икры севрюги (*Acipenser stellatus* Pallas), инкубировавшихся в 1956 г. на рыбоводном пункте Аздовского рыбвода в хут. Рогожкино в производственных условиях (в аппаратах Ющенко) при разных температурах.

Таблица 1

Условия инкубации исследуемых партий

№ севрюги	Средняя температура инкубации, °С	Время от оплодотв. до единичн. выклева, часы
7	12,75(12,0—13,5)	196
40	13,5 (11,9—14,8)	172
410	21,4 (21,0—21,9)	66
437	21,7 (21,0—22,3)	62
439	21,7 (21,1—22,3)	62

В табл. 1 приведены сведения об условиях инкубации этих партий.

Как видно из табл. 1, две партии инкубировались при более низкой температуре, а две — при более высокой температуре. В дальнейшем для краткости эти партии будут обозначаться соответственно как «холодные» и «теплые». Различия в температуре инкубации между «холодными» и «теплыми» севрюгами составляли 7,9—8,9°, развития при этом ускорялось примерно в три раза.

Для определения ферментативной активности железы вылупления и для морфологического исследования брали зародышей из этих партий на точных засеченных и морфологически сравнимых стадиях развития ⁽¹⁾ — 31, 33 и 35 стадиях, а также личинок на стадии единичного выклева и через день (в одной партии через 2 дня) после него.

Определение ферментативной активности производили по методике, предложенной Зотиным ⁽⁵⁾, активность фермента выражали в условных единицах по введенной этим автором формуле, но без поправок на температуру. В экспедиционных условиях не было возможности испытывать активность фермента при строго постоянной и всегда одинаковой температуре; поэтому испытания проводили при температуре воды в лаборатории, которая была всегда несколько выше, чем температура воды в аппаратах Ющенко. В табл. 2 указаны температуры, при которых «работал» фермент в производственных условиях, т. е. температуры на выклеве в исследуемых партиях и температуры испытания активности фермента в лаборатории.

Данные табл. 2 показывают, что хотя и не было точного соответствия между температурами на выклеве и температурами испытаний ферментативной активности в лаборатории, все же испытания для «холодных» севрюг производились при более низкой температуре, чем для «теплых», и это дает право считать результаты испытаний отражающими реальные отношения в активности фермента исследуемых партий.

Результаты определений представлены графически на рис. 1, из которого следует, что активность фермента, вырабатываемого железой вылупления, сильно варьирует в разных партиях, но различий между «теплой» и «холодной» группами обнаружить не удается. Характер кривых у всех севрюг сходен — на стадии 31 во всех случаях активность фермента невелика, максимальная его активность приурочена к одной и той же стадии — стадии 35; она снижается до минимума у личинок на единичном выклеве и при переходе к массовому выклеву, а затем вновь начинает повышаться. Следовательно, говорить о влиянии температуры инкубации на функцию железы вылупления нельзя. При любой температуре активность фермента к стадии 35 оказывается достаточной для необходимого снижения прочности оболочек, и это свидетельствует о приспособленности зародышей осетровых к развитию при различных температурных условиях.

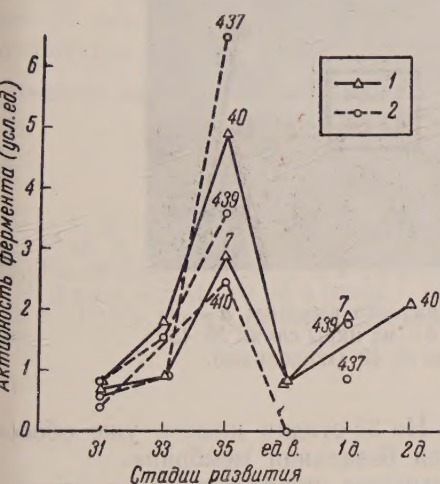


рис. 1. Ферментативная активность железы вылупления севрюги при разных температурах инкубации: 1 — «холодные» партии, 2 — «теплые». Каждая точка на кривой — активность фермента в 30 железах *

* На стадии 35 активность фермента на суммарно для железы и перивителлиновой жидкости

вылупления до выклева личинки обнаружить не удается. У всех зародышей на стадии 31 в железистых клетках видно большое количество желтка, причем отдельных зародышей в пределах каждой партии форма и расположение желточных зерен сильно различаются. На этой стадии, в соответствии с данными испытания активности, у всех зародышей можно видеть гранулы желтка, окрашивающиеся по азановому методу преимущественно в серо-голубой цвет; иногда видны и красные гранулы, но их немного. Число последних увеличивается закономерно у всех зародышей на 33 стадии, достигая

Таблица 2
Температура воды на выклеве и при испытании активности фермента в лаборатории

№ севрюги	Средняя температура воды в аппарате Ющенко, °С	Средняя температура воды в лаборатории, °С
7	12,1	17,8 (17,2—18,3)
40	14,0	18,3 (17,6—18,9)
410	21,65	23,2 (23,1—24,3)
437	22,0	25,2 (24,7—25,6)
439	21,8	25,4 (25,0—25,8)

Для изучения морфологии железы вылупления и сравнения личинок материал фиксировали 4% формалином и жидкостью Буэна. Срезы окрашивали железным гематоксилином, по азановому методу Гейденгайна и по Маллори. Морфология железы вылупления у белуги на последовательных стадиях развития описана в (6), каких-либо существенных различий в строении железы вылупления у белуги и севрюги нет, поэтому здесь мы излагаем лишь результаты сравнения гистологических картин на одинаковых стадиях развития у «теплых» и «холодных» севрюг.

При таком сравнении существенных различий в морфологии железы вы-

максимума к 35 стадии, когда у апикальных концов железистых клеток собираются значительные скопления интенсивно окрашенных красных гранул секрета. Число их у отдельных зародышей из каждой партии варьирует, однако установить какие-либо резкие различия между партиями и группами не удается. С увеличением числа гранул секрета в клетках количество желтка в них уменьшается. На 31 стадии как у «холодных», так и у «теплых» зародышей продолжается начавшееся ранее подрастание внутреннего слоя эпите-



Рис. 2. Личинки на стадии единичного выклева: *а* — из икры самки № 437 («теплая»), *б* — из икры самки № 439 (то же) и *в* — из икры самки № 40 («холодная»).

лия под энтодермальные клетки железы. На 35 стадии железа уже обособлена от подлежащих тканей, и образуется базальная мембрана.

У личинок на стадии единичного выклева морфологические картины также сходны, за исключением того, что у «теплых» севрюг несколько больше остаточного желтка в железе, хотя и в этом отношении индивидуальные колебания между отдельными личинками довольно велики и крайние варианты в разных партиях мало различаются. Однако в целом можно определенно говорить о реальности такого различия. В среднем на стадии выклева у «холодных» севрюг желточные зерна, расположенные в базальной части клетки, доходят примерно до половины высоты клетки, а у «теплых» занимают две трети ее. Это, по-видимому, связано с различиями в использовании желтка при разных температурах (⁷).

Сравнение личинок на стадии единичного выклева показало, что в обеих группах они по степени дифференцировки чрезвычайно сходны (рис. 2), и таких резких различий, какие описаны в литературе (²), не наблюдается. В то же время личинки «теплых» севрюг мельче «холодных» (табл. 3).

Для решения вопроса о том, насколько эти различия зависят от различий в исходном материале, размеры личинок были сопоставлены с размерами икринок из тех же партий на стадии желточной пробки. 200 фиксированных формалином икринок в оболочках помещали в мерную колбу, налитую водой до метки; вытесненную воду отбирали мерной пипеткой, и объем этой

ды делили на 200, узнавая таким образом объем каждой икринки. Повторные измерения и статистическая обработка данных свидетельствуют о достаточной точности этого метода.

Как видно из табл. 3, у севрюги № 40 из более мелкой икры вылупились более крупные личинки, чем у севрюги № 410 и 439, икра которых была крупнее. Следовательно, различия в размерах между «холодными» и «теплыми» икринками обусловлены влиянием температуры в период развития икры.

Итак, проведенные исследования не выявили сколько-нибудь существенных различий в динамике накопления и выделения фермента вылупления, в его активности, а также в строении лезвия вылупления на сходных стадиях развития и в степени дифференцировки личинок единичного выклева в сравниваемых группах. Результаты исследований свидетельствуют о гармоничном развитии зародышей осетровых рыб при разных температурах, подтверждая установленный ранее (1) факт независимости стадии выклева личинок осетровых рыб от температуры.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
20 II 1957

Таблица 3

Зависимость размеров личинок единичного выклева от температуры

№ севрюги	Средняя температура инкубации, °C	Объем фиксированной икринки, мм ³	Длина личинок на единичном выклеве, мм
7	12,75	10,9	8,85±0,144
40	13,5	10,0	9,16±0,079
410	21,4	11,0	8,1±0,027
437	21,7	10,3	8,4±0,052
439	21,7	10,9	8,3±0,032

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб, М., 4. ² И. А. Садов, Рыбн. хоз., 21, № 5 (1941). ³ Н. Д. Никифоров, Изв. ИОРХ, 29 (1949). ⁴ Н. Д. Никифоров, В. З. Трусов, ДАН, 73, № 1 (1950). ⁵ И. Зотин, ДАН, 92, № 3 (1953). ⁶ Г. М. Игнатьева, ДАН, 114, № 4 (1957). ⁷ L. Ø v t r u p, Compt. rend. des travaux du laboratoire Carlsberg, ser. chimique, 28, № 17 (1953).

